

# **Propriedades ópticas de ftalocianinas em diferentes pHs**

por

LUIZ PEREIRA DA SILVA NETO

Dissertação de Mestrado

Universidade Federal do Piauí – UFPI  
Teresina – PI  
27 de agosto de 2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



# Propriedades ópticas de ftalocianinas em diferentes pHs

por

LUIZ PEREIRA DA SILVA NETO

Trabalho de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO apresentado ao PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPGF da UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA e aprovado pela banca examinadora constituída por:

---

Prof. Dra. MARIA LETICIA VEGA  
Universidade Federal do Piauí – UFPI  
Orientadora

---

Prof. Dr. HELDER NUNES DA CUNHA  
Universidade Federal do Piauí – UFPI  
Examinador Interno

---

Prof. Dr. MIKIYA MURAMATSU  
Universidade de São Paulo – USP  
Examinador Externo

Universidade Federal do Piauí – UFPI  
Teresina – PI  
27 de agosto de 2010



*Às mulheres que amo, especialmente minha mãe Joana  
Lopes Silva e minha esposa Dagmar Lopes dos Santos.  
A meu pai, Luiz Pereira da Silva Filho, pelo apoio moral e  
material e a meu filho, Jeziel Lopes Pereira, pelo carinho.*



# Agradecimentos

Expresso carinhosamente a todos que me auxiliam (moralmente e materialmente) e a àqueles que são, para mim, fontes eternas de conhecimento e sabedoria, especialmente a(o):

- ✓ Deus, poder pensante do universo e causa de minha existência;
- ✓ Luiz Pereira da Silva Filho e Joana Lopes Silva, que, por serem meus pais, muito me ensinaram, através do exemplo, a buscar constantemente a honestidade;
- ✓ Minha esposa, Dagmar Lopes dos Santos, fonte inesgotável de amor e a meu filho, causa de muita felicidade;
- ✓ Luciano Lopes da Silva, meu irmão, e aos amigos da SEETE e do C. E. Lar de Jesus que contribuíram para a minha conduta moral, no planeta Terra;
- ✓ Maria Leticia Vega pela valiosa orientação durante a realização do trabalho de dissertação, pela amizade e por ser um exemplo de dedicação à vida acadêmica;
- ✓ Sarah Isabel Alves pelos ensinamentos, apoio na realização das medidas de óptica não linear no GFCx da Universidade de São Paulo e pela amizade;
- ✓ Diogo e o Luiz pela fundamental ajuda na utilização dos equipamentos no laboratório do Grupo de Fluídos Complexos da USP;
- ✓ Aos professores Carlos Alberto Pereira da Silva (UESPI) e José Pimentel de Lima (UFPI), que muito me ensinaram, do pouco que aprendi no campo da Física;
- ✓ Ao professor Memoria (UESPI) por ter me incentivado a fazer o mestrado;
- ✓ Todos os amigos da primeira turma de mestrado da Universidade Federal do Piauí;
- ✓ Aos demais amigos da UFPI que contribuíram para a realização deste trabalho;
- ✓ À FAPEPI, SEDUC e ao INEO-INECT/MCT pelo apoio financeiro.





*The principle of science, the definition, almost, is the following: The test of all knowledge is experiment. Experiment is the sole judge of scientific "truth."*

—R. P. FEYNMAN (1964)



# Resumo

Nesta dissertação, analisamos as propriedades ópticas lineares e não lineares das soluções de ftalocianinas tetrassulfonatadas de níquel e base livre em diferentes pHs. As bandas de absorção óptica na região espectral entre 550 e 700 nm estão relacionadas com as bandas Q, enquanto que as bandas entre 400 e 200 nm estão relacionadas com a banda B. A literatura ainda discute a correta atribuição das bandas nesta última região. Aparentemente, não há alterações significativas do comportamento espectral com mudanças do pH para a NiTsPc, no entanto, a Pc de base livre mostra fortes mudanças para os pHs no intervalo de 9 a 12, concretamente, observamos o crescimento da banda em 675 nm. Na técnica de Z-scan, usamos como fonte um laser de He-Ne (632,8 nm) e um laser de  $Nd : YVO_4$  (532 nm). Para ajustar as curvas de varredura-Z, utilizamos dois modelos teóricos, o Modelo de Lente Térmica (MLT) e o Formalismo de Sheik-Bahae (FSB). Desta forma, obtemos o comportamento do coeficiente termo-óptico ( $dn/dT$ ) em função do pH. Os resultados mostram que a NiTsPs tem uma resposta óptica não linear maior que a  $H_2TsPc$ . Um dos resultados mais interessantes, na  $H_2TsPc$  é o fato de que tanto as propriedades lineares (absorção UV-vis) como as não lineares ( $dn/dT$ ) apresentam mudanças significativas para valores de pH que vão de 9 a 12. É possível que esta mudança esteja relacionada com a dissociação dos prótons presentes no centro do macrociclo. A presença do metal na ftalocianina de Ni e a ausência de prótons reduzem as interações dos nitrogênios com os prótons ou hidroxilas do solvente, o que se traduz em mudanças espectroscópicas muito pequenas.

**Palavras-chave:** Ftalocianinas, Espectroscopia de UV-Vis, Z-scan, Não linearidade de terceira ordem.



# Abstract

In this work, we analyze the linear and nonlinear optical properties of tetrasulphonated phthalocyanines, free base and Nickel, in  $H_2O$  solutions at different pHs. The optical absorption bands in the 550-700 nm spectral range are related to the Q band and in the 200-500 nm are related to the B band. The literature still discusses the correct attribution of the bands in region. Apparently, we don't observed significant modification of the spectral behavior with pH variations for NiTsPc, however, the free base PC shows strong changes to pHs in the interval 9-12, specifically, we observed the growth of the band at 675 nm. In Z-scan technique, we use as a source the He-Ne laser (632,8 nm) and  $Nd : YVO_4$  laser (532 nm). We used two theoretical models to fit the curves of Z-scan, the Thermal Lens Model (MLT) and the Sheik-Bahae formalism (FSB). Thus, we obtain the behavior of the thermo-optic coefficient ( $dn/dT$ ) versus pH. The results show that NiTsPs has a nonlinear optical response greater than  $H_2TsPc$ . One of the most interesting results in the  $H_2TsPc$  is the fact that both the linear (UV-vis absorption) and the nonlinear ( $dn/dT$ ) properties show significant changes in the pH range between 9-12. Those changes may be related to the dissociation of protons present in the center of the macrocycle. The presence of Ni metal in the metal phthalocyanine and the absence of protons reduce the interactions of nitrogen with protons or hydroxyl in the solvent, rendering very small spectroscopic changes.

**Keywords:** Phthalocyanines, UV-Vis spectroscopy, Z-scan, third-order nonlinearity.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Polímeros	1
1.2	Porfirinas e Ftalocianinas	2
1.2.1	Porfirinas	2
1.2.2	Ftalocianinas	3
<b>2</b>	<b>Fundamentos de óptica linear e não linear</b>	<b>9</b>
2.1	Introdução	9
2.2	Noções básicas de óptica linear	10
2.2.1	Índice de refração e absorção linear	13
2.3	Princípios da óptica não linear	16
2.3.1	Determinação da susceptibilidade de terceira ordem	17
2.3.2	Propriedades da susceptibilidade de terceira ordem	22
2.3.2.1	Geração de terceiro harmônico	23
2.3.2.2	Efeito Kerr óptico	24
<b>3</b>	<b>A técnica de espectrofotometria de absorção no UV-Visível</b>	<b>27</b>
3.1	Introdução	27
3.2	Descrição experimental da técnica	28
3.3	Princípios teóricos da técnica	29
3.3.1	Introdução	29
3.3.2	Teoria de orbital molecular	31
3.3.3	Regras de seleção	35
3.3.4	A lei de Beer-Lambert	37
<b>4</b>	<b>A técnica de varredura-Z (Z-Scan)</b>	<b>41</b>
4.1	Introdução	41
4.2	A técnica de varredura-Z	41
4.3	Fundamentos teóricos da técnica de Z-Scan	43
4.4	Formalismo do modelo de lente térmica	49
<b>5</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>55</b>
5.1	Materiais e Métodos	55
5.1.1	Solventes	56
5.1.2	Instrumentação	57
5.2	Medidas de absorbância no UV-Visível	58



5.3	Medidas de varredura-Z	64
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>69</b>
<b>A</b>	<b>Determinação das Equações (4.8) e (4.9)</b>	<b>71</b>
<b>B</b>	<b>Formulação da matriz ABCD</b>	<b>73</b>

# Lista de Figuras

1.1	Estrutura da porfirina de base livre.	2
1.2	Estrutura da ftalocianina de base livre.	4
1.3	Metaloftalocianina tetrassulfonatada.	5
1.4	Níveis e transições de energia eletrônica em metaloftalocianinas, mostrando a origem as várias bandas Q, B, LMCT e MLCT.	6
2.1	Índice de refração e coeficiente de absorção linear em função da frequência $\omega$ .	16
2.2	Gráfico da polarização em função do campo elétrico aplicado em meios lineares e não lineares.	23
2.3	Representação geométrica da interação (luz-matéria) que conduz à Geração de terceiro harmônico.	23
2.4	Maneira de medir o índice de refração dependente da intensidade.	25
3.1	Esquema experimental para medida da absorbância.	28
3.2	Níveis de energia e transições eletrônicas possíveis em orbitais moleculares.	30
3.3	Distribuição eletrônica em orbitais moleculares $\sigma$ , $\sigma^*$ , $\pi$ e $\pi^*$ .	31
3.4	sistemas conjugados: (a)linear e (b)cíclico.	32
3.5	Formação dos orbitais moleculares e diagrama dos níveis de energia da molécula de etileno.	34
3.6	Diagrama de energia do princípio de Franck-Condon com as possíveis bandas de absorbância [Valeur, 2002].	36
3.7	Absorção de luz por um meio.	38
4.1	Montagem experimental para medida de varredura-Z.	42
4.2	Efeito de uma lente divergente na técnica de Z-Scan para o caso $n_2 < 0$ . a) quando a amostra está longe do foco a não lineares é desprezível. b) quando a amostra está antes do foco ( $z < 0$ ) o feixe tende a colimar. c) quando a amostra está após o foco ( $z > 0$ ) o feixe tende a divergir. d) Curva teórica da transmitância normalizada $T(z)$ em função da posição da amostra $z$ , obtida a partir da eq. (4.25) para $\Delta\phi_0 < 0$ , fornece uma configuração pico vale.	43
4.3	Curvas teóricas de Z-scan obtidas pelo formalismo de Sheik-Bahae(FSB), Eq. (4.25) para $\Delta\phi_0 = -0, 2$ , e pelo modelo de lente térmica(MLT), Eq. (4.41) para $\theta = 0, 1$ . Estas curvas de Z-scan são típicas de um meio não linear negativo (lente divergente).	53

5.1	Estruturas das macromoléculas de ftalocianina tetrassulfonatada de base livre ( $H_2TsPc$ ) e de níquel (NiTsPc).	55
5.2	Porta-amostra preenchido com solução de ftalocianina usado nas medidas de Z-scan.	58
5.3	Espectros de absorção das soluções de Ftalocianinas Tetrassulfonatadas de Níquel (a) e Base livre (b) para diferentes pHs.	59
5.4	Distribuição espectral do coeficiente de absorção linear em função da enrgia para (a) NiTsPc e (b) $H_2TsPc$ .	60
5.5	Espectros de absorção das soluções de $H_2TsPc$ e NiTsPc em diferentes concentrações, para os pHs 2 e 12.	61
5.6	Comportamento do coeficiente de absorção linear em função da concentração.	62
5.7	Curvas de varredura-Z de NiTsPc e $H_2TsPc$ para pHs 7, 9 e 10 nos comprimentos de onda de 532 e 632,8 nm.	64
5.8	Curvas de Z-scan ajustadas com o Modelo de Lente Térmica (MLT) e com o Formalismo de Sheik-Bahae (FSB) para $\alpha_2 = 0$ e para $\alpha_2 \neq 0$ .	65
5.9	Comportamento de $dn/dT$ da NiTsPc e $H_2TsPc$ em função do pH para 532 e 632,8 nm.	66
B.1	propagação de um feixe gaussiano no sistema óptico.	73

## Lista de Tabelas

2.1	<i>Processos não lineares gerados pela susceptibilidade de terceira ordem [Martinelli, 1998]. Onde <math>\omega_1</math>, <math>\omega_2</math> e <math>\omega_3</math> são as componentes das ondas eletromagnéticas incidentes.</i>	22
2.2	<i>Valores típicos do índice de refração não linear <math>n_2</math> [Boyd, 2003].</i>	26
3.1	<i>Intensidades das transições eletrônicas [Harris and Bertolucci, 1989].</i>	37
5.1	<i>Solventes usados na preparação das soluções tampões.</i>	56
5.2	<i>Tabela de soluções tampões (25 °C).</i>	57
5.3	<i>Parâmetros que caracterizam as transições.</i>	63



## CAPÍTULO 1

# Introdução

### 1.1 Polímeros

Os materiais poliméricos, inicialmente, foram utilizados nas indústrias elétricas com o objetivo de substituir os isolantes feitos de papel. Estes materiais tiveram uma grande aceitação devido à capacidade de comportar-se como excelente isolante elétrico. Porém, em 1976 um estudante, na tentativa de sintetizar o poliacetileno no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, produziu acidentalmente um polímero condutor. Em 1977, Shirakawa et al. na Universidade da Pensilvânia [H. Shirakawa and Heeger, 1977] mostraram que um filme fino de poliacetileno pode ser oxidado com vapor de iodo, aumentando sua condutividade elétrica em  $10^9$ . O poliacetileno é um semicondutor, mas quando ele é dopado sua condutividade aumenta drasticamente, chegando a valores de condutividades comparáveis à do cobre ( $10^6 S.cm^{-1}$ ) [H. Shirakawa and Heeger, 1977, C.K. Chiang and MacDiarmid, 1977]. A descoberta do poliacetileno condutor mostrou que um polímero orgânico pode ser um bom condutor de eletricidade. Esta grande descoberta científica, que revolucionou a ciência dos materiais poliméricos, deu a estes pesquisadores o prêmio Nobel de Química em 2000.

Os polímeros são macromoléculas compostas por unidades estruturais repetitivas, chamadas monômeros, conectados por ligações covalentes. Uma das características mais importantes destes materiais é a presença de ligações duplas conjugadas entre átomos de carbono alternadas com ligações simples ao longo de sua cadeia, o que dá a estes materiais o caráter semicondutor. Além de apresentarem boas propriedades mecânicas e térmicas, estas macromoléculas têm a capacidade de formação de filmes ultrafinos. Devido a estas propriedades os polímeros condutores são utilizados amplamente em aplicações tecnológicas [J. H. Burroughes, 1990, D. Dini, 2004] na construção de dispositivos eletrocromicos, diodos emissores de luz, sensores, geradores de fotocorrentes, músculos artificiais, etc. Desta forma, uma nova classe de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, devido à possibilidade de sua utilização em dispositivos eletrônicos e ópticos. Dentre os polímeros mais estudados estão: poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno.

Estes polímeros de cadeias carbônicas com ligações simples e duplas alternadas são chamados polímeros conjugados. Alternativamente, um polímero é dito saturado se contém apenas ligações simples. Portanto, a resposta óptica de uma ligação simples ( $\sigma$ ) é muito diferente de uma ligação dupla ( $\pi$ ), pois os elétrons das ligações  $\sigma$  estão localizados no espaço próximo aos átomos, enquanto, os elétrons  $\pi$  estão deslocalizados ao longo da cadeia carbônica. Devido a isso, os elétrons  $\pi$  têm mais liberdade para responder ao campo elétrico aplicado, e portanto, tendem a produzir uma maior resposta óptica. Os polímeros conjugados podem possuir propriedades ópticas lineares e não lineares. Por exemplo, o polidiacetileno possui uma suscep-

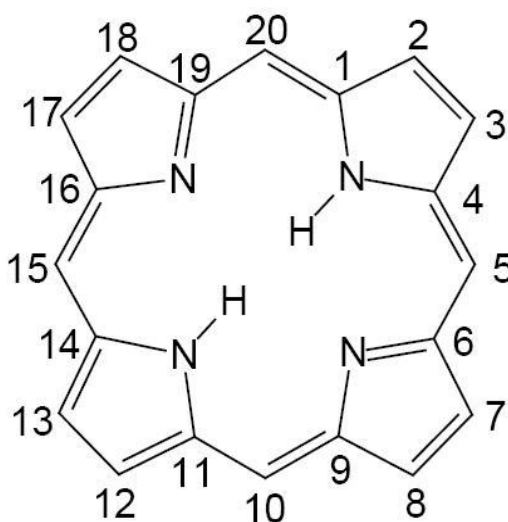
tibilidade de terceira ordem de  $2,5 \times 10^{-10} \text{esu}$ . Esta resposta óptica não linear é extremamente grande quando comparado ao valor de  $1,9 \times 10^{-12} \text{esu}$  do dissulfeto de carbono [Boyd, 2003].

Hoje, sabe-se que macromoléculas orgânicas que apresentam duplas ligações conjugadas podem exibir propriedades semicondutoras. E por isso, as ftalocianinas e as porfirinas têm despertado um grande interesse na comunidade científica devido a sua alta densidade de elétrons  $\pi$ .

## 1.2 Porfirinas e Ftalocianinas

### 1.2.1 Porfirinas

As porfirinas são compostos orgânicos encontrados tanto na natureza como sintetizadas em laboratórios. Essas macromoléculas formam uma importante classe de compostos que contém quatro anéis pirróis ( $C_4H_4NH$ ), ligados por pontes de metino ( $=CH-$ ) através dos átomos de carbono indicado nas posições 5, 10, 15 e 20. A porfirina é um anel macrocíclico que possui vinte átomos de carbono ao redor de quatro átomos de nitrogênio centrais. A estrutura da porfirina de base livre mostrada na Figura (1.1) foi proposta por Küster em 1912 [Milgrom, 1997]. Esta molécula não possui átomo metálico no centro do anel macrocíclico, mas possui dois átomos de hidrogênio ligados a nitrogênios pertencentes às aminas.



**Figura 1.1** Estrutura da porfirina de base livre.

A porfirina metalada é resultante da troca dos dois átomos de hidrogênio centrais da porfirina de base livre por um cátion metálico. Esta troca provoca mudanças significativas na simetria da molécula de porfirina, ou seja, a simetria  $D_{2h}$  da porfirina de base livre muda para  $D_{4h}$  na metaloporfirina. Isto é, a presença de dois átomos de hidrogênio em posições opostas no centro

do anel conduz a uma redução na simetria da porfirina de base livre [Kalyanasundaram, 1992]. A distância diagonal entre os átomos de nitrogênio de muitas porfirinas é de aproximadamente 402 pm [C. C. Leznoff, 1989]. Por isso, o tamanho do cátion influencia a conformação do anel e, conseqüentemente a estabilidade da porfirina. Segundo Friedermann, o íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) possui um raio de 65 pm, considerado de tamanho ideal para o centro da porfirina. Porém, o cátion  $cu^{2+}$  de raio 73 pm é relativamente grande, e por este motivo sua coordenação no centro da porfirina causa maior distorção do macrociclo, dificultando sua estabilização [Friedermann, 2005].

As metaloporfirinas apresentam um espectro de absorção composto por uma banda B ou Soret, localizada em torno de 400 nm, e duas bandas Q de baixa intensidade na região entre 500 e 650 nm. As bandas B e Q são formadas a partir das transições  $\pi - \pi^*$ . A diferença na simetria, entre a metaloporfirina e a porfirina de base livre, gera no espectro de absorção visível uma mudança de duas para quatro bandas na região da banda Q [Kalyanasundaram, 1992]. O espectro de absorção das porfirinas de base livre apresentam uma banda B, muito intensa ( $\epsilon \simeq 10^5 Lmol^{-1}cm^{-1}$ ), entre 380 e 430 nm, e quatro bandas Q ( $\epsilon \simeq 10^3 Lmol^{-1}cm^{-1}$ ) na região entre 500 e 650 nm [Friedermann, 2005].

As porfirinas devido a sua alta densidade de elétrons  $\pi$ , apresentam algumas propriedades que se destacam. Tais como: intensa absorção óptica na região do visível, alta afinidade com estruturas biológicas, ação catalítica e efeitos ópticos não lineares [Neto, 2005]. Além disso, por apresentarem fácil manipulação estrutural, as moléculas de porfirina se tornaram boas candidatas a aplicações em dispositivos fotônicos [M. Calvete and Hanack, 2004, Loppacher, 2003]. Na Medicina, as duas famílias de corantes que têm sido mais extensivamente estudadas em relação a Terapia Fotodinâmica [P. Engst and Jirsa, 1994, Setúbal, 2007] são as porfirinas e ftalocianinas.

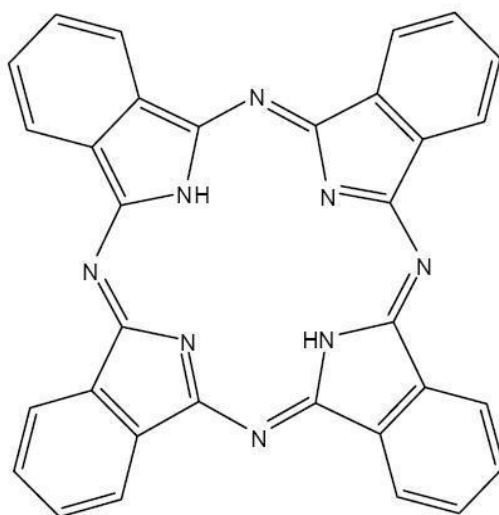
### 1.2.2 Ftalocianinas

Braun e Tcherniac [Braun and Tcherniac, 1907], em 1907, descobriram acidentalmente a ftalocianina, quando examinavam as propriedades da cianobenzamida. Após o aquecimento da o-cianobenzamida em temperatura elevada, eles encontraram uma substância azul. Esta substância ficou conhecida como ftalocianina em 1933, quando o professor R. P. Linstead (1902-1966) utilizou o termo *Phthalocyanine* para descrever uma classe de compostos orgânicos que era objeto de estudo em seu trabalho de monografia [Frank H. Moser, 1963].

Em 1929, Dandridge et al. da *Scottish Dyes Ltd.* [A. G. Dandridge and Thomas, 1929] publicaram a primeira patente do composto orgânico que conhecemos atualmente como ftalocianina. Desde a primeira síntese da ftalocianina até a publicação da primeira patente nenhum pesquisador do corante azul havia tentado determinar sua estrutura. Somente a partir de 1929, o professor Linstead da Universidade de Londres iniciou este trabalho que culminou, em 1933 e 1934, na determinação da estrutura molecular da ftalocianina de base livre ( $H_2Pc$ ) e de várias metaloftalocianinas (MPc) [Frank H. Moser, 1963, C. C. Leznoff, 1989]. Ele mostrou que a molécula de ftalocianina é um macrociclo simétrico composto por quatro unidades isoindol ( $C_8H_7N$ ), ligados por quatro pontes aza ( $=N-$ ). A Figura (1.2) ilustra a estrutura mo-



lecular da ftalocianina de base livre sem substituintes periféricos [Setúbal, 2007]. Essa estrutura foi confirmada, posteriormente, por J. Monteath Robertson (1900-1989), um pioneiro da cristalografia orgânica, através da técnica de difração de raios-X [McKeown, 1998]. Assim, a  $H_2Pc$  tornou-se a primeira estrutura orgânica a ser produzida por uma análise direta de raios-X [Robertson, 1935, Robertson, 1936].



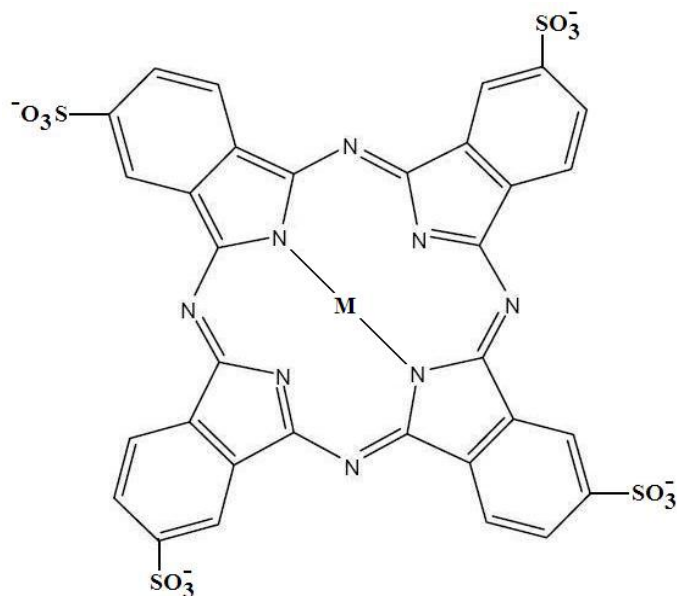
**Figura 1.2** Estrutura da ftalocianina de base livre.

As ftalocianinas, diferentemente das porfirinas, não são encontradas na natureza, por causa da ausência dos principais precursores da ftalocianina na natureza [Frank H. Moser, 1963]. Assim como a porfirina, o macrociclo de ftalocianina possui um conjunto de ligações duplas conjugadas gerando um sistema molecular de alta densidade eletrônica, porém há diferenças na estrutura destas macromoléculas. As diferenças estão nas quatro subunidades benzo fundidas aos anéis pirróis e na substituição dos quatro átomos de carbono por nitrogênio nas pontes de metino. Por este motivo, a ftalocianina é conhecida sistematicamente como tetraazatetra-benzoporfirina [C. C. Leznoff, 1989].

A  $H_2Pc$  (Fig. 1.2) possui uma cavidade com dois átomos de hidrogênio centrais que podem ser substituídos por vários íons metálicos. O processo de substituir os dois hidrogênios do centro da molécula por vários grupos da tabela periódica, forma os compostos conhecidos como metaloftalocianinas. Além deste processo, os átomos de hidrogênio, presentes nos anéis benzênicos, podem ser substituídos por halogênios, grupos orgânicos ou inorgânicos para formar as ftalocianinas substituídas. A Figura (1.3) mostra a estrutura molecular da metaloftalocianina tetrassulfonatada (MTsPc). Esta macromolécula contém um átomo metálico no centro do anel e quatro grupos sulfônicos ( $SO_3^-$ ) adicionados aos anéis benzênicos, para possibilitar a solubilidade deste composto em água [Gema de la Torre, 2004, F. N. Crespilho and Zucolotto, 2007].

Em 1935, Robertson mostrou, por análise de raios-X, que as ftalocianinas de base livre, níquel, cobre e platina formam cristais monoclinicos, com grupo espacial  $P2_1/a$ , no qual contém duas moléculas centrossimétricas por célula unitária. Ele também mostra que o átomo metálico central e os quatros átomos de nitrogênio dos anéis isoindol são coplanares. O estudo

de raios-X das moléculas também mostrou que toda a molécula, com uma possível exceção dos dois átomos de hidrogênio centrais, pode estar em um plano [Robertson, 1935].



**Figura 1.3** Metaloftalocianina tetrassulfonatada.

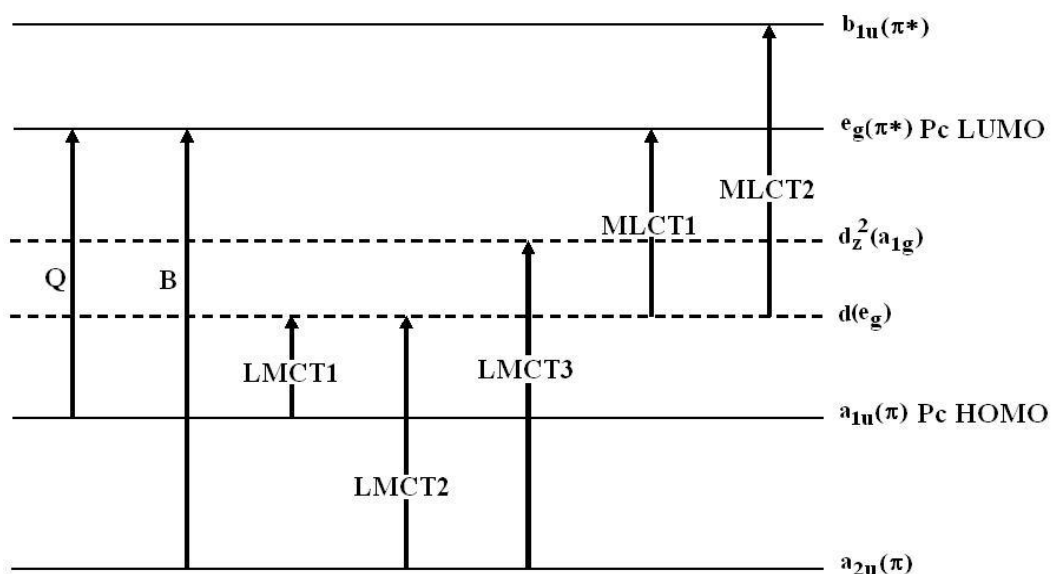
O macrociclo de ftalocianina, em seu estado de oxidação comum, é um dianion ( $Pc^{2-}$ ) que pode ser oxidado ou reduzido para diferentes estados de oxidação. Portanto, a metalação desta ftalocianina, com íons metálicos (por exemplo,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Fe^{2+}$ ) melhoram a planaridade da molécula, aumentando a simetria de  $D_{2h}$  da  $H_2Pc$  para  $D_{4h}$  da  $MPc$ . Há também a possibilidade da simetria diminuir para  $C_{4v}$ , para íons metálicos, como  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ), que não são adequados ao interior da cavidade do anel [C. C. Leznoff, 1989]. Daniel R. Tackley et al. [D. R. Tackley and Smith, 2001], ao investigar o efeito que o tamanho do íon metálico tem sobre a estrutura do anel da ftalocianina, observaram que o diâmetro da cavidade<sup>1</sup> da  $H_2Pc$  e  $NiPc$  são, respectivamente, 393 e 366 pm. Isto significa que a estrutura do anel sofre uma contração para acomodar o íon de níquel. Eles também relataram que na  $ZnPc$ , o átomo de zinco está 7,5 pm fora do plano do anel, pois a cavidade do anel da ftalocianina não consegue expandir o suficiente para acomodar o íon de zinco de raio 74 pm. Isto também ocorre para os íons de estanho e chumbo de raios 118 e 119 pm, respectivamente.

Em 1935, a *Imperial Chemistry Industry* iniciou a fabricação da metaloftalocianina e, o *New York Times* afirmou que

*"The new pigment is expected to be of especial importance to the printing ink industry. A spectrophotometric analysis shows it is the nearest approach yet produced to the ideal blue in true color printing [Times, 1935]"*.

<sup>1</sup>O diâmetro da cavidade do macrociclo é a distância média entre os átomos de nitrogênio dos anéis isoindol (N-N).

As ftalocianinas foram utilizadas durante muito tempo como corante industrial para plásticos, tecidos e couros, mas recentemente vários trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando as ftalocianinas como materiais para tecnologia avançada. A principal característica das ftalocianinas é seu espectro de absorção, o qual é caracterizado por intensas bandas Q (com coeficiente de absorção molar da ordem de  $10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), na região entre 550 e 800 nm, e outra banda B ou Soret, menos intensa, localizada no intervalo de  $200 < \lambda < 400 \text{ nm}$ . Este espectro é proporcionado pela alta densidade eletrônica, devido aos 18 elétrons  $\pi$  do anel macrocíclico. Os espectros característicos das metaloftalocianinas são originados pela estrutura eletrônica representada na Figura (1.4) [D. Dini, 2004]. A típica banda Q na região do visível, corresponde a transições  $\pi - \pi^*$  ( $a_{1u} \rightarrow e_g$ ), ou seja, do HOMO (*High Occupied Molecular Orbital*) para o LUMO (*Low unoccupied Molecular Orbital*) nos orbitais do anel da ftalocianina. No entanto, a banda B está relacionada a transições  $\pi - \pi^*$  ( $a_{2u} \rightarrow \text{LUMO}$ ). E finalmente, as bandas LMCT (*ligand-to-metal charge transfer*) e MLCT (*metal-to-ligand charge transfer*) correspondem as transições de transferência de carga entre o metal central e o anel da ftalocianina. Todavia, a direção e a energia resultante destas bandas dependem do *spin* e do estado de oxidação do metal central. Além destas, podem aparecer novas bandas no espectro das metaloftalocianinas, devido à superposição entre os orbitais do anel e do metal [C. C. Leznoff, 1989, D. Dini, 2004].



**Figura 1.4** Níveis e transições de energia eletrônica em metaloftalocianinas, mostrando a origem as várias bandas Q, B, LMCT e MLCT.

As mudanças na simetria da molécula de ftalocianina, devido ao átomo de metal central e aos substituintes periféricos, podem resultar em variações na intensidade e na posição das bandas. As bandas Q estão nas regiões de mais baixa energia do espectro visível, e por isso são responsáveis pela intensa cor azul desses compostos [McKeown, 1998].

Além do alto número de transições no regime óptico linear, as ftalocianinas apresentam também propriedades ópticas não lineares, por causa da fácil polarização devido ao sistema de elétrons  $\pi$  altamente deslocalizados. No regime óptico não linear, as propriedades ópticas das ftalocianinas mudam com o aumento da intensidade do campo elétrico que interage com o material. Este fenômeno pode ser explorado para a fabricação de dispositivos fotônicos que processam fótons ao invés de elétrons para a realização da mesma função [D. Dini, 2004].

Estas macromoléculas se destacaram devido às propriedades ópticas lineares e não lineares, alta estabilidade química e térmica, estrutura eletrônica altamente conjugada, semicondutividade, fotocondutividade, etc. Estas propriedades possibilitam a utilização das ftalocianinas e compostos relacionados na aplicação de tecnologia como impressora a laser, DVD, sensores de gás, aparelhos eletrocromáticos, células fotovoltaicas, memória óptica e condutor orgânico. Similar aos polímeros condutores, a condutividade elétrica da ftalocianina pode aumentar através de um processo de oxidação/redução com um adequado agente redox. Portanto, a semicondutividade intrínseca das ftalocianinas tem sido exploradas para a criação de dispositivos como OFET's (*organic field effect transistors*). O desenvolvimento destes dispositivos eletrônicos tem motivado o estudo das correlações entre a condutividade elétrica da ftalocianina e sua estrutura molecular, com o objetivo de melhorar a arquitetura dos filmes [C. C. Leznoff, 1989, D. Dini, 2004, Armstrong, 2000].

Várias aplicações destas macromoléculas exigem que elas sejam solúveis em água. Deste modo, podemos dizer que as metaloftalocianinas tetrassulfonatadas formam uma importante classe de fotossensibilizadores usados em terapia fotodinâmica no tratamento do câncer, Parkinson's e doenças infecciosas. A intensa solubilidade e a geometria plano-quadrado destas moléculas possibilitaram a utilização delas na fabricação de filmes ultrafinos, com maior controle sobre a arquitetura e espessura dos mesmos, através das técnicas *Langmuir-Blodgett* (LB) e *Layer-by-Layer* (LbL) [McKeown, 1998, F. N. Crespilho and Nart, 2006].

Além das várias propriedades já relatadas, as ftalocianinas também apresentam propriedades magnéticas. Essas propriedades referem-se às ligações do átomo metálico com os quatro átomos de nitrogênio isoindol, na qual formam os cantos de um quadrado em volta do átomo de metal central. Em 1935, foram realizadas as primeiras medidas das propriedades magnéticas delas, nas quais foram determinados os momentos magnéticos das ftalocianinas de níquel e cobre, e também foi calculada a susceptibilidade magnética da CuPc ( $\chi_m = 970 \times 10^{-6}$ ). A partir destas medidas, estabeleceu-se que as NiPc e CuPc são materiais diamagnéticos e paramagnéticos, respectivamente [Frank H. Moser, 1963].



## Fundamentos de óptica linear e não linear

### 2.1 Introdução

A óptica é o ramo da Física que estuda a propagação da luz e sua interação com a matéria [Born and Wolf, 1999, Hecht, 2002]. Quando James Clerk Maxwell (1831-1879) na década de 1860 combinou as leis da eletricidade e magnetismo com as leis do comportamento da luz, os fenômenos que previamente pareciam ser distintos se revelam como sendo apenas diferentes aspectos da mesma coisa. Segundo Feynman [Richard P. Feynman, 2008], Maxwell poderia ter falado, quando terminou sua descoberta, "Faça-se a eletricidade e o magnetismo, e se fará a luz!". Essa é a história que mostra o sucesso da ciência que se baseia no fato de que somos capazes de sintetizar. A partir deste momento a luz passa a ser reconhecida como uma onda eletromagnética que obedece as equações de Maxwell.

Segundo Shen[Shen, 1984] efeitos ópticos não lineares em eletricidade e magnetismo são conhecidos desde a época de Maxwell, mas só foram observados experimentalmente depois do desenvolvimento do primeiro laser óptico de rubi por Maiman em 1960, onde um feixe de luz monocromática gera um campo elétrico da ordem de  $10^7$  V/m [Maiman, 1960]. Esta alta intensidade modificou as propriedades ópticas dos materiais possibilitando a descoberta da Geração do Segundo Harmônico por Franken e colaboradores em 1961 [P. A. Franken, 1961]. O campo eletromagnético ao interagir com átomos e/ou moléculas de um determinado material, produz uma força que desloca o elétron da posição de equilíbrio, ou seja, causa uma deformação eletrônica e/ou molecular, gerando uma polarização que pode ser escrita como uma série de potência do campo elétrico. Quando um campo eletromagnético aplicado sobre um material for de baixa intensidade, os efeitos ópticos não lineares são desprezíveis e a polarização torna-se paralela e proporcional à intensidade do campo elétrico aplicado. Já no caso de um campo eletromagnético intenso, da ordem do campo interatômico ( $10^{10}$  V/m), os efeitos ópticos não lineares não são mais desprezíveis, e portanto, devem ser levados em conta. E assim a óptica não linear, que é o estudo de fenômenos que ocorre quando as propriedades ópticas de um material são modificados pela presença de luz, torna-se importante [Boyd, 2003].

A óptica é atualmente uma das áreas mais ativas da física, devido principalmente à invenção do laser que hoje é aplicado em praticamente todas as áreas da ciência e da tecnologia. Os processos ópticos não lineares se destacam pela grande variedade de aplicações tecnológicas, ao surgimento da indústria óptico-eletrônica e também ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos que difere da atual tecnologia eletrônica, que é mais lenta e consome mais energia. A fotônica [Bahaa E. A. Saleh, 2007] é uma ciência multidisciplinar que funciona através da interação da luz com a matéria e abrange uma grande área de atuação como geração, transmissão, modulação, chaveamento óptico, processamento de sinais de luz, sen-

sor de luz, amplificação e conversão de frequência. A vantagem da fotônica está na rapidez do processamento de sinais ópticos, na maior eficiência na transmissão dos sinais e pela ausência de interferências com outras ondas eletromagnéticas. Assim, por meio da compreensão dos processos ópticos não lineares poderemos desenvolver no futuro novos dispositivos fotônicos, tais como limitadores ópticos, chaves ópticas, comunicações ópticas, memórias e computadores ópticos [D. Dini, 2004, M. Calvete and Hanack, 2004, Gema de la Torre, 2004, S. J. Mathews, 2007, Chunying He, 2007].

## 2.2 Noções básicas de óptica linear

As teorias sobre a natureza da luz evoluíram de uma teoria corpuscular, que explica as leis fundamentais da óptica geométrica, à teoria ondulatória, capaz de explicar os efeitos de interferência e difração da luz. Entretanto, num trabalho publicado em 1905 [Einstein, 1905], Alber Einstein propôs a teoria do efeito fotoelétrico baseada nas idéias de Max Planck sobre quantização, retornando assim as características corpusculares da luz e passando a chamar os fótons de "partículas de luz", e posteriormente é descoberto e confirmado experimentalmente os efeitos de difração sofrido por elétrons. E diante deste cenário surge a questão "a luz é onda e/ou partícula?" Durante este período William Bragg descreveu a situação desta forma: "Os elétrons se comportam como partículas às segundas, quartas e sextas e como ondas às terças, quintas e sábados" [Nussenzveig, 1998]. É diante deste questionamento que a Mecânica Quântica responde que a luz tem natureza dual, isto é, se comporta como partícula e onda simultaneamente.

Neste trabalho trataremos apenas de fenômenos ondulatórios que só podem ser explicados através de um modelo ondulatório. Nesse modelo, a luz comporta-se como uma onda eletromagnética, ou seja, como uma perturbação envolvendo variações temporais e espaciais dos campos elétrico e magnético acoplados.

Para explicar o fenômeno de propagação da luz em um meio material é necessário usar o formalismo desenvolvido por James Clerck Maxwell. No século XIX Maxwell combinou a eletricidade e o magnetismo e obteve uma equação de onda para o campo eletromagnético, cuja velocidade de propagação era  $c = \sqrt{1/\epsilon\mu}$ , que surpreendentemente ao ser medida o valor obtido era igual à velocidade da luz, já bem determinada experimentalmente. Com isto concluiu-se que a luz era uma onda transversal, de natureza eletromagnética. Segundo Maxwell, as leis básicas da eletricidade e do magnetismo podem ser descritas por quatro equações diferenciais, que são escritas, no Sistema Internacional (MKSA), da seguinte forma [Jackson, 1999]

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad \text{Lei de Gauss} \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad \text{Lei da inexistência de monopolo magnético} \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{Lei da indução de Faraday} \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{Lei de Ampère-Maxwell} \quad (2.4)$$

onde a grandeza vetorial  $\vec{E}$  (V/m) é o campo elétrico,  $\vec{B}$  (Wb/m<sup>2</sup>) é a indução magnética,

$\vec{D}$  (C/m<sup>2</sup>) é o deslocamento elétrico,  $\vec{H}$  (A/m) é o vetor campo magnético,  $\vec{J}$  (A/m<sup>2</sup>) é a densidade de corrente devido aos portadores livres e o  $\rho$  (C/m<sup>3</sup>) a densidade de cargas livres.

Este conjunto de equações são conhecidas como *equações de Maxwell* que é a base da eletrodinâmica clássica. Segundo John David Jackson, se combinarmos as equações de Maxwell com a equação de força de Lorentz e a segunda lei de Newton, teremos uma descrição completa da dinâmica clássica da interação de partículas carregadas e campos eletromagnéticos [Jackson, 1999].

As equações de Maxwell juntamente com as equações constitutivas [Banerjee, 2004], que representam as respostas do meio à presença dos campos eletromagnéticos, formam as expressões que descrevem a propagação e a interação da luz com a matéria. Para meios lineares, homogêneos e isotrópicos<sup>1</sup> estas relações podem ser escritas da seguinte forma:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.5)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.6)$$

onde  $\epsilon$  e  $\epsilon_0$  são a permissividade elétrica do meio e a permissividade elétrica do vácuo, respectivamente. As constantes  $\mu$  e  $\mu_0$  são a permeabilidade magnética do meio e a permeabilidade magnética do vácuo, respectivamente. Observe que  $\epsilon$  e  $\mu$  estão escritas como constantes escalares, pois estamos considerando que o meio é linear, homogêneo e isotrópico.

Em materiais anisotrópicos, essas grandezas são tensores, portanto, os vetores  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  não são mais paralelos, assim como as grandezas  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$ . Os tensores são generalizações de escalares, vetores e matrizes, cujo número de componentes no espaço tridimensional são dadas por  $3^n$ , onde  $n$  é a ordem do tensor [Boas, 1983]. De acordo com a eq. (2.5), para meios dielétricos, o valor de  $\epsilon$  é maior que  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  F/m, e o material é caracterizado por uma polarização elétrica, no espaço livre  $\epsilon = \epsilon_0$  e a polarização é zero. Similarmente, a eq. (2.6), para materiais magnéticos,  $\mu$  é maior que  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H/m. As equações constitutivas introduzem, na teoria eletromagnética, duas grandezas físicas importantes, a polarização  $\vec{P}$  (C/m<sup>2</sup>) e a magnetização  $\vec{M}$  (A/m), que correspondem à resposta do material devido à presença dos campos elétrico e magnético, respectivamente [Banerjee, 2004].

A polarização do meio é a soma vetorial dos momentos de dipolos elétricos  $\vec{p}$  (C · m) por unidade de volume. Analogamente, a magnetização é dada pela soma dos momentos de dipolos magnéticos  $\vec{m}$  (A · m<sup>2</sup>) por unidade de volume. Neste trabalho, os efeitos magnéticos são desprezados ( $\vec{M} = 0$ ), pois a intensidade do campo magnético é muito menor que a do campo elétrico ( $B = E/c$ ) [Nussenzveig, 1997]. Assim, de acordo com a eq. (2.5) podemos escrever a polarização da forma [Banerjee, 2004]:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \left( \frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1 \right) \vec{E} \quad (2.7)$$

<sup>1</sup>O meio é linear se suas propriedades não dependerem da amplitude do campo aplicado. É homogêneo se suas propriedades não são funções do espaço. E finalmente, o meio é isotrópico se suas propriedades são as mesmas em todas as direções a partir de qualquer ponto do meio.



sabendo que  $K_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ , onde  $K_e$  é denominado de constante dielétrica do meio ou permissividade elétrica relativa, temos

$$\vec{P} = \epsilon_0 (K_e - 1) \vec{E} \quad (2.8)$$

A óptica linear descreve a polarização induzida em um meio como [Boyd, 2003]:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \quad (2.9)$$

assim, comparando as eqs. (2.8) e (2.9), podemos obter

$$K_e = 1 + \chi^{(1)} \quad (2.10)$$

onde  $\chi^{(1)}$  é um tensor conhecido como susceptibilidade linear. A susceptibilidade linear é um tensor de segunda ordem que relaciona as componentes do vetor polarização às componentes do vetor campo elétrico. Este tensor indica a capacidade de alinhamento do dipolo elétrico com o campo eletromagnético aplicado no material, portanto, todas as informações do meio estão contidas nesta grandeza. Geralmente  $\chi^{(1)}$  é um tensor, entretanto, nesta seção vamos considerar apenas meios isotrópicos, nos quais  $\chi^{(1)}$  é um escalar. Mas voltaremos a falar de tensor, quando tratarmos da propagação da luz em meios anisotrópicos.

Como estamos interessados em estudar a propagação de ondas eletromagnéticas num meio não magnético, livre de cargas ( $\rho = 0$ ) e correntes elétricas ( $\vec{J} = 0$ ). portanto, aplicando-se o rotacional na equação da indução de Faraday, obtemos:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (2.11)$$

A partir desta equação de onda, Maxwell concluiu que a velocidade de propagação de uma onda eletromagnética num meio era  $v = \sqrt{1/\mu\epsilon}$ . É interessante enfatizar que Maxwell, através de medidas de capacitância e indutância, obteve que a onda eletromagnética tinha uma velocidade de propagação igual à da luz, e deste modo pode relacionar a óptica, eletricidade e o magnetismo [John R. Reitz, 1982]. Se substituirmos a eq. (2.5) na eq. (2.11), temos

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (2.12)$$

onde o último termo da equação é fundamental para explicar os fenômenos de refração, absorção e espalhamento da luz [Born and Wolf, 1999, Hecht, 2002, Fowles, 1989].

### 2.2.1 Índice de refração e absorção linear

Nesta subseção estamos interessados em investigar a origem do índice de refração num meio dielétrico isotrópico, onde sabemos que os elétrons estão constantemente ligados aos núcleos. Para isso, utilizaremos o *modelo do oscilador harmônico* que é bastante tradicional em óptica. Este modelo clássico<sup>2</sup> trata os átomos como pequenos osciladores, isto é, onde os elétrons estão presos elasticamente aos núcleos [Fowles, 1989, Born and Wolf, 1999, Siegman, 1986]. Segundo Feynman [Richard P. Feynman, 2008] "A visão correta de um átomo, que é dada pela teoria da mecânica de onda, diz que, com relação aos problemas que envolvam luz, os elétrons se comportam como se eles fossem presos por molas". Portanto quando se aplica um campo eletromagnético sobre um material, desloca-se o elétron de uma distância  $x$  da posição de equilíbrio, gerando um momento de dipolo elétrico induzido no átomo, ou seja, provocando uma deformação na nuvem eletrônica [Banerjee, 2004]. Neste caso, se considerarmos  $N$  osciladores por unidade de volume, temos que a polarização do meio será dada por

$$P = -Nex \quad (2.13)$$

na qual  $e$  é a carga do elétron.

No campo da óptica linear, supomos que os elétrons têm uma força linear restauradora proporcional ao deslocamento  $x$ , como em um sistema massa-mola. Para um modelo mais realista, vamos supor que este oscilador harmônico seja *amortecido e forçado*, isto é, adicionaremos um termo de atrito à equação do oscilador harmônico e aplicaremos um campo eletromagnético, sobre o oscilador, para estudarmos a interação da luz com a matéria. consideraremos ainda que todos os átomos estão oscilando com a mesma frequência de ressonância. Portanto, a lei fundamental de Newton para este sistema será [Boyd, 2003, Jackson, 1999, Richard P. Feynman, 2008]:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + mb \frac{dx}{dt} + Kx = -eE \quad (2.14)$$

onde a constante elástica é definida como  $K = m\omega_0^2$ ,  $m$  é a massa do elétron,  $\omega_0$  é a frequência de ressonância ou natural do átomo,  $mb$  é a constante de amortecimento e  $E$  é o campo elétrico aplicado. Para resolver esta equação diferencial, vamos supor uma solução do tipo:

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.15)$$

$$x(t) = x_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.16)$$

---

<sup>2</sup>Este modelo é clássico por que trata a posição do elétron e o campo eletromagnético como variáveis clássicas. Além deste modelo há outros modelos, como o *semiclássico* e o *quântico*.

na qual  $\omega$  é a frequência óptica do campo aplicado,  $E_0$  é a magnitude do campo aplicado e  $x_0$  é amplitude do deslocamento do elétron.

Pela substituição das eqs. (2.15) e (2.16) na eq. (2.14) temos o deslocamento  $x(t)$ , que por sua vez é substituído na eq. (2.13) para obtermos a expressão da polarização elétrica induzida no meio:

$$P(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \left[ \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - ib\omega} \right] E \quad (2.17)$$

A partir da comparação desta equação com a eq. 2.9, obtemos uma expressão para a susceptibilidade elétrica linear, dada por:

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \left[ \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - ib\omega} \right] \quad (2.18)$$

Através da susceptibilidade linear  $\chi^{(1)}$  podemos calcular o índice de refração do meio, que se define como  $n = \sqrt{K_e K_m}$ . Para os materiais magnéticos lineares como diamagnéticos e paramagnéticos, temos que  $|\chi_m| \ll 1$  [Nussenzveig, 1997]. Isso implica  $K_m \approx 1$ , então

$$n = \sqrt{K_e} \quad (2.19)$$

logo podemos substituir a eq. 2.10, que relaciona a constante dielétrica com a susceptibilidade linear, na equação acima, para obtermos a expressão

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \quad (2.20)$$

Se considerarmos  $\chi^{(1)} \ll 1$ , obteremos a equação

$$n \approx 1 + \frac{1}{2}\chi^{(1)} + \dots \quad (2.21)$$

na qual o índice de refração e a susceptibilidade do meio são números complexos, então temos que

$$n_o + i\kappa = 1 + \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m} \left[ \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - ib\omega} \right] \quad (2.22)$$

onde  $n_o$  é o índice de refração linear e  $\kappa$  a parte imaginária do índice de refração complexo. No momento estamos interessados apenas no índice de refração linear, portanto concluímos que a parte real da equação acima é:

$$n_o(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{2\epsilon_0 m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + b^2\omega^2} \quad (2.23)$$

Esta expressão é chamada de equação de dispersão. Se olharmos nesta equação, notaremos que conforme  $\omega$  aumenta, o índice de refração também aumenta. Portanto, para frequências menores, o índice de refração será menor e conseqüentemente, a velocidade de propagação será maior.

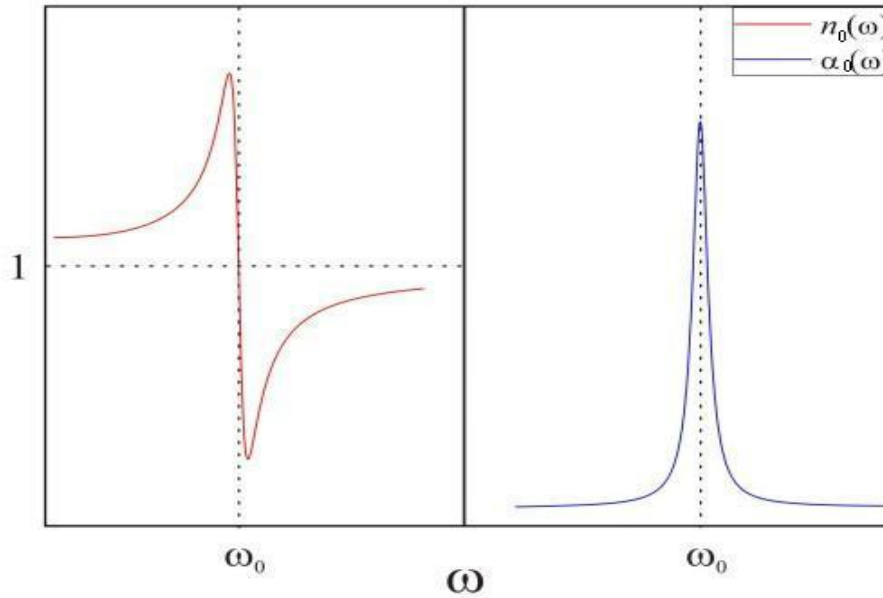
O índice de refração num meio é definido como  $n = c/v$ , onde  $v$  é a velocidade de fase da onda eletromagnética, dada por  $v = \omega/k'$ . Combinando estas equações, temos que o vetor de onda  $k' = \omega n/c$ , onde  $n$  é um número complexo. Então  $k' = \frac{\omega}{c}(n_o + i\kappa)$ , na qual  $k'$  é também um número complexo. Assim podemos escrever, uma onda plana, na forma

$$E(t) = E_0 \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha_0 z\right) \exp[i(k_0 z - \omega t)] \quad (2.24)$$

onde  $\alpha_0$  ( $m^{-1}$ ) é o coeficiente de absorção linear, definido como  $\alpha_0 = 2\omega\kappa/c$ .  $k_0 = \omega n_o/c$  é o vetor de onda, relacionado à propagação da onda com velocidade  $c/n_o$ . Entretanto, se tomarmos a parte imaginária de  $n$ , poderemos escrever a absorção linear da forma [Jackson, 1999, Fowles, 1989]:

$$\alpha_o(\omega) = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 c m} \left[ \frac{b\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + b^2\omega^2} \right] \quad (2.25)$$

Esta equação representa a absorção da luz por um meio, ou seja, quando uma onda eletromagnética atravessa um meio, parte dela é absorvida pelo material.



**Figura 2.1** Índice de refração e coeficiente de absorção linear em função da frequência  $\omega$ .

Na Fig. (2.1), mostra-se a variação do índice de refração com a frequência da luz, na qual observamos que nas regiões não muito próximas da frequência de ressonância  $\omega_0$ ,  $\frac{dn}{d\omega} > 0$ . Nestas regiões a dispersão é "normal", pois o índice de refração aumenta com a frequência. Mas nas regiões próximas da frequência de ressonância  $\omega_0$ ,  $\frac{dn}{d\omega} < 0$ . Essa inclinação negativa é denominada de dispersão "anômala", porque o índice de refração diminui com a frequência. A Fig. (2.1) mostra ainda que o pico de absorção está em torno da frequência de ressonância  $\omega_0$ . Como vimos, a grandeza física  $\chi^{(1)}$  é um parâmetro importante na área da comunicação óptica, uma vez que explica os fenômenos de refração, absorção, dispersão, reflexão, etc [Born and Wolf, 1999, Richard P. Feynman, 2008, Fowles, 1989]. Nesta seção vimos que, quando um campo eletromagnético com intensidade muito menor que o campo interatômico é aplicado sobre um material, a radiação gera uma pequena perturbação, na qual os átomos do material comportam-se como osciladores harmônicos e a polarização induzida apresenta um comportamento linear em função da amplitude do campo elétrico.

### 2.3 Princípios da óptica não linear

O regime óptico não linear é atingido quando uma onda eletromagnético de alta intensidade, isto é, da ordem dos campos interatômicos é aplicado sobre um meio, gerando uma perturbação. Essa perturbação é responsável pelo aparecimento dos efeitos não lineares, onde a contribuição não linear da polarização é apenas um desvio do seu comportamento linear, dado pela eq. (2.9). Assim, pelo método perturbativo, podemos expandir a polarização em série de potências do campo elétrico [Shen, 1984, Boyd, 2003]:

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \epsilon_0\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \epsilon_0\chi^{(2)} \cdot \vec{E}\vec{E} + \epsilon_0\chi^{(3)} \cdot \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \\ \vec{P} &= \vec{P}_L + \vec{P}_{NL}\end{aligned}\tag{2.26}$$

As grandezas,  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são, respectivamente, as susceptibilidades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem.  $\vec{P}_L$  e  $\vec{P}_{NL}$  a polarização linear e não linear, respectivamente. O termo  $\chi^{(2)}$  é um tensor de terceira ordem que descreve os processos de segunda ordem. Este tensor é responsável pelos fenômenos de Geração de Segundo Harmônico(GSH), efeito Pockels, retificação óptica, geração de soma e diferença de frequências e Mistura paramétrica [Shen, 1984]. Geralmente, efeito não linear de ordem maior que  $\chi^{(3)}$  é pouco estudado, devido à dificuldade na observação deste fenômeno para a maioria dos materiais. Portanto, neste trabalho daremos maior importância ao termo  $\chi^{(3)}$ , pois as soluções em estudo são meios isotrópicos com simetria de inversão. Na qual os termos  $\chi^{(N)}$  são nulos, para N par.

### 2.3.1 Determinação da susceptibilidade de terceira ordem

Vimos na Seção (2.2) que no campo da óptica linear, podemos utilizar o modelo do oscilador harmônico para obtermos a susceptibilidade linear do material. Porém, os fenômenos ópticos não lineares só ocorrem quando a susceptibilidade do meio depende da intensidade do campo elétrico aplicado, Matematicamente, quando  $\vec{P} = \epsilon_0\chi(\vec{E})E$ . Portanto, para determinarmos a susceptibilidade de terceira ordem, é necessário utilizarmos o *modelo do oscilador não harmônico*. Neste modelo consideramos o meio como um conjunto de osciladores clássicos não harmônico por unidade de volume [Shen, 1984]. Para pequenos deslocamentos do elétron, podemos expandir a energia potencial total do oscilador  $U(x)$  em uma série de potência, e através da derivada da energia potencial obtermos a força restauradora da mola. Assim, podemos escrever a eq. (2.14) da forma [Mills, 1991]:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + mb\frac{dx}{dt} + Kx + mAx^2 + mCx^3 = -eE\tag{2.27}$$

onde  $A$  e  $C$  são os parâmetros que caracterizam a intensidade da não linearidade de segunda e terceira ordem, respectivamente. Para considerarmos o caso mais geral, vamos supor que o oscilador está sujeito a um campo elétrico que é a superposição de três ondas de frequências diferentes, da forma:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_1 \exp(-i\omega_1 t) + \vec{E}_2 \exp(-i\omega_2 t) + \vec{E}_3 \exp(-i\omega_3 t) + C.C.\tag{2.28}$$

onde C.C. é o Conjugado Complexo. Devido a complexidade da equação diferencial não linear, consideraremos que os termos não harmônicos são suficientemente pequenos para que sejam tratados como uma perturbação. Assim, podemos escrever a equação de movimento [Shen, 1984, Mills, 1991] da seguinte forma,

$$x(t) = x^{(1)}(t) + x^{(2)}(t) + x^{(3)}(t) + \dots \quad (2.29)$$

tal que  $x^{(1)}(t)$  é a solução linear (*quando*  $A = C = 0$ ),  $x^{(2)}(t)$  e  $x^{(3)}(t)$  são as soluções correspondentes aos fenômenos não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. Se substituirmos a eq. (2.29) na eq. (2.27), temos

$$\frac{d^2x^{(1)}}{dt^2} + b\frac{dx^{(1)}}{dt} + \omega_0^2x^{(1)} = -\frac{e}{m}E \quad (2.30)$$

$$\frac{d^2x^{(2)}}{dt^2} + b\frac{dx^{(2)}}{dt} + \omega_0^2x^{(2)} + A\left(x^{(1)}\right)^2 = 0 \quad (2.31)$$

$$\frac{d^2x^{(3)}}{dt^2} + b\frac{dx^{(3)}}{dt} + \omega_0^2x^{(3)} + 2Ax^{(1)}x^{(2)} + C\left(x^{(1)}\right)^3 = 0 \quad (2.32)$$

onde todos os termos de ordem maior foram desprezados [Mills, 1991]. A eq. (2.30) é a já conhecida equação do oscilador harmônico amortecido, que foi resolvida para obter o índice de refração e a absorção linear. A expressão (2.31) descreve os fenômenos não lineares de segunda ordem [Boyd, 2003, Shen, 1984, Mills, 1991] e, a eq. (2.32) descreve os efeitos de terceira ordem, a qual será resolvida para um meio centrossimétrico. De acordo com Boyd [Boyd, 2003], num meio centrossimétrico (líquido isotrópico), somente os termos pares de  $x$  aparecem, porque a função potencial  $U(x)$  possui simetria de inversão, isto é  $U(x) = U(-x)$ . Deste modo, escreveremos a eq. (2.32) na forma vetorial [Boyd, 2003],

$$\frac{d^2\vec{x}^{(3)}}{dt^2} + b\frac{d\vec{x}^{(3)}}{dt} + \omega_0^2\vec{x}^{(3)} + C\left(\vec{x}^{(1)} \cdot \vec{x}^{(1)}\right)\vec{x}^{(1)} = 0 \quad (2.33)$$

na qual  $A = 0$  e  $\vec{x}$  é a única direção possível da força restauradora para um meio isotrópico. Para calcular a  $\vec{x}^{(3)}$ , vamos expressar a eq. (2.33) assim,

$$\frac{d^2\vec{x}^{(3)}}{dt^2} + b\frac{d\vec{x}^{(3)}}{dt} + \omega_0^2\vec{x}^{(3)} = -C\left(\vec{x}^{(1)} \cdot \vec{x}^{(1)}\right)\vec{x}^{(1)} \quad (2.34)$$

onde as soluções da eq. (2.30) na versão vetorial são:

$$\vec{E}(t) = \sum_n \vec{E}(\omega_n) \exp(-i\omega_n t) \quad (2.35)$$

$$\vec{x}^{(1)}(t) = \sum_n \vec{x}^{(1)}(\omega_n) \exp(-i\omega_n t), \quad \text{para } n = 1, 2 \text{ e } 3 \quad (2.36)$$

tal que,

$$\vec{x}^{(1)}(\omega_n) = \frac{-e\vec{E}(\omega_n)}{mD(\omega_n)}, \quad \text{onde } D(\omega_n) = \omega_0^2 - \omega_n^2 - ib\omega_n \quad (2.37)$$

Então, se substituirmos a eq. (2.37) na eq. (2.36) e sucessivamente na eq. (2.34), obteremos

$$\frac{d^2\vec{x}^{(3)}}{dt^2} + b\frac{d\vec{x}^{(3)}}{dt} + \omega_0^2\vec{x}^{(3)} = \frac{Ce^3}{m^3} \sum_{nmp} \frac{[\vec{E}(\omega_n) \cdot \vec{E}(\omega_m)] \vec{E}(\omega_p)}{D(\omega_n)D(\omega_m)D(\omega_p)} \exp[-i(\omega_n + \omega_m + \omega_p)t] \quad (2.38)$$

na qual definimos a frequência  $\omega_q = \omega_n + \omega_m + \omega_p$ . Assim, a solução para a equação acima pode ser escrita na forma

$$\vec{x}^{(3)}(t) = \sum_q \vec{x}^{(3)}(\omega_q) \exp(-i\omega_q t) \quad (2.39)$$

Substituindo a eq. (2.39) na eq. (2.38) temos:

$$\vec{x}^{(3)}(\omega_q) = \frac{Ce^3}{m^3} \sum_{nmp} \frac{[\vec{E}(\omega_n) \cdot \vec{E}(\omega_m)] \vec{E}(\omega_p)}{D(\omega_q)D(\omega_n)D(\omega_m)D(\omega_p)}, \quad \text{para } D(\omega_q) = \omega_0^2 - \omega_q^2 - ib\omega_q \quad (2.40)$$

A componente da polarização oscilando com frequência  $\omega_q$  é dada por



$$\vec{P}^{(3)}(\omega_q) = Ne\vec{x}^{(3)}(\omega_q) \quad (2.41)$$

Pela substituição da eq. (2.40) na eq. (2.41) temos que

$$\vec{P}^{(3)}(\omega_q) = \frac{NCe^4}{m^3} \sum_{nmp} \frac{[\vec{E}(\omega_n) \cdot \vec{E}(\omega_m)] \vec{E}(\omega_p)}{D(\omega_q) D(\omega_n) D(\omega_m) D(\omega_p)} \quad (2.42)$$

logo, podemos escrever a polarização, deixando explícito o caráter tensorial da susceptibilidade, através da relação:

$$\vec{P}_i^{(3)}(\omega_q) = \varepsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{nmp} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_n, \omega_m, \omega_p) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) E_l(\omega_p) \quad (2.43)$$

Se compararmos as eqs. (2.42) e (2.43), obteremos a expressão para a susceptibilidade de terceira ordem que pode ser escrita na forma:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_n, \omega_m, \omega_p) = \frac{NCe^4 \delta_{jk} \delta_{il}}{\varepsilon_0 m^3 D(\omega_q) D(\omega_n) D(\omega_m) D(\omega_p)} \quad (2.44)$$

tal que  $\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi^{(3)} \delta_{jk} \delta_{il}$ . Onde  $\delta_{jk}$  e  $\delta_{il}$  são deltas de Kronecker [Arfken, 1985, Butkov, 1968], definida de modo que  $\delta_{jk} = 1$  para  $j = k$  e  $\delta_{jk} = 0$  para  $j \neq k$  e da mesma forma para  $\delta_{il}$ . Agora podemos estimar o valor da constante  $C$ , considerando que os termos linear e não linear da força restauradora sejam comparáveis em magnitude, quando o deslocamento  $x$  do elétron é comparável à dimensão atômica  $d$ . Isto conduz, matematicamente, à expressão  $m\omega_0^2 d = mCd^3$ , a qual implica que

$$C = \frac{\omega_0^2}{d^2} \quad (2.45)$$

Usando esta expressão, podemos calcular o valor da  $\chi^{(3)}$ . Considerando o caso de uma excitação não ressonante onde  $\omega_0 \gg \omega$ , temos que  $D(\omega) \simeq \omega_0^2$ . Portanto, se partirmos da eq. (2.44), obteremos:

$$\chi^{(3)} = \frac{e^4}{\epsilon_0 m^3 \omega_0^6 d^5}, \quad \text{para } N = \frac{1}{d^3} \quad (2.46)$$

Considerando que  $\omega_0 = 10^{15}$  rad/s e  $d = 0.3$  nm, obteremos [Boyd, 2003, Mills, 1991]

$$\chi^{(3)} \simeq 3 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2 \simeq 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{statvolt}^2 \quad (2.47)$$

Este valor da susceptibilidade de terceira ordem foi medido experimentalmente em muitos materiais [Boyd, 2003]

A grandeza  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  é um tensor de quarta ordem, e portanto têm 81 termos. Entretanto, para materiais que possui um alto grau de simetria espacial, o número de termos independentes pode ser reduzido. Por exemplo, no caso de materiais isotrópicos, tais como gases, líquidos e vidros, o número de elementos é reduzido à 21. Porém somente 3 termos são independentes, assim podemos escrever a susceptibilidade não linear da forma:

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)} \delta_{ij} \delta_{kl} + \chi_{1212}^{(3)} \delta_{ik} \delta_{jl} + \chi_{1221}^{(3)} \delta_{il} \delta_{jk} \quad (2.48)$$

portanto, através da simetria de permutação intrínseca [Boyd, 2003], mostramos que a eq. (2.44) pode ser definida da seguinte forma

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_n, \omega_m, \omega_p) = \frac{NCe^4 [\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}]}{3\epsilon_0 m^3 D(\omega_q) D(\omega_n) D(\omega_m) D(\omega_p)} \quad (2.49)$$

Esta equação mostra que a susceptibilidade não linear de terceira ordem, para um meio isotrópico, tem apenas três termos independentes que mostram toda a simetria da interação entre os campos elétricos arbitrários [Boyd, 2003].

Fisicamente, a susceptibilidade está relacionada com a estrutura microscópica do meio e sua determinação completa só é obtida com a utilização da Mecânica Quântica. Porém, o modelo do oscilador não harmônico utilizado neste trabalho ilustra a origem da não linearidade óptica e algumas características da susceptibilidade [Shen, 1984].

### 2.3.2 Propriedades da susceptibilidade de terceira ordem

Na presente seção apresentaremos alguns fenômenos relacionados à susceptibilidade de terceira ordem, uma vez que as macromoléculas de ftalocianinas aqui estudadas são materiais centrossimétricos, isto é, têm simetria de inversão, e portanto não possuem segundo harmônico [Gema de la Torre, 2004, S. J. Mathews, 2007]. Microscopicamente, os efeitos ópticos não lineares da susceptibilidade de terceira ordem são gerados devido à interação do campo elétrico oscilante da luz com a nuvem eletrônica de átomos e/ou moléculas. Na Tabela (2.1) listamos alguns destes processos.

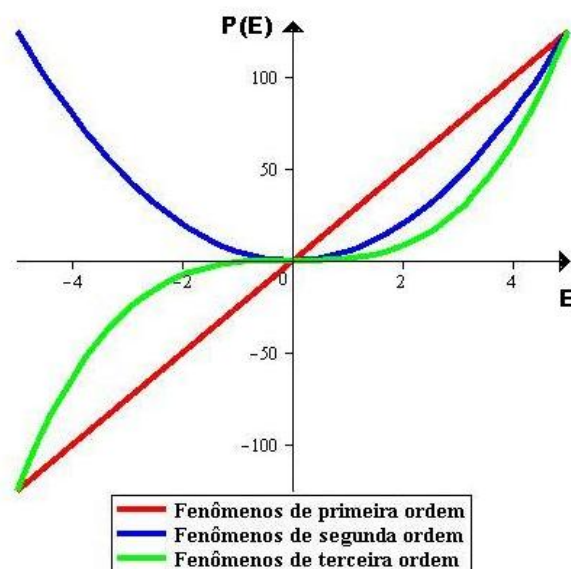
**Tabela 2.1** *Processos não lineares gerados pela susceptibilidade de terceira ordem* [Martinelli, 1998]. Onde  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  e  $\omega_3$  são as componentes das ondas eletromagnéticas incidentes.

Fenômenos gerados pela $\chi^{(3)}$	Combinações das frequências: $\omega_1$ , $\omega_2$ e $\omega_3$	$\omega_1$ , $\omega_2$ , $\omega_3$
Geração de Terceiro Harmônico	$3\omega$	$\omega, \omega, \omega$
Efeito Kerr óptico, birrefringência induzida opticamente, modulação de fase, espalhamento Raman estimulado, espalhamento de Brillouin estimulado	$\omega_4$	$\omega_1, -\omega_2, \omega_3$
Índice de refração dependente da intensidade, birrefringência auto-induzida, autofocalização, automodulação de fase, modulação cruzada de fase, mistura degenerada de quatro ondas	$\omega$	$\omega, -\omega, \omega$
Absorção, emissão e ionização por dois fótons	$\omega$ $\omega_1$	$-\omega, \omega, \omega$ $-\omega_2, \omega_2, \omega_1$
Soma e subtração de frequências	$\omega_3$	$\pm\omega_1, \omega_2, \omega_2$
Mistura de quatro ondas	$\omega_4$	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$
Geração de Segundo Harmônico por indução d. c.	$2\omega$	$0, \omega, \omega$
Efeito Kerr d. c. (efeito eletro-óptico quadrático)	$\omega$	$0, 0, \omega$

Os tensores não lineares maiores que  $\chi^{(3)}$  não serão analisados aqui, pois para observarmos os efeitos destes termos precisaríamos de campos de alta intensidade, os quais se encontram próximos do limite de rigidez dielétrica dos sólidos e líquidos. Portanto, neste trabalho daremos maior importância aos termos  $\chi^{(1)}$  e  $\chi^{(3)}$ , pois as moléculas de  $NiTsPc$  e  $H_2TsPc$  são centrossimétricas, isto é, têm simetria de inversão. Na qual os termos  $\chi^{(N)}$  são nulos, para N par. Assim, os fenômenos ópticos não lineares de terceira ordem, tais como: geração de terceiro harmônico, efeito Kerr e mistura degenerada de quatro ondas, podem ser aplicados para a produção de uma variedade de dispositivos para comunicação e computação [Gema de la Torre, 2004].

A Figura (2.2) ilustra o comportamento da polarização induzida para materiais lineares e não lineares. Os fenômenos de primeira ordem estão relacionados à polarização linear e os de segunda e terceira ordem correspondem à polarização não linear. Porém, em materiais

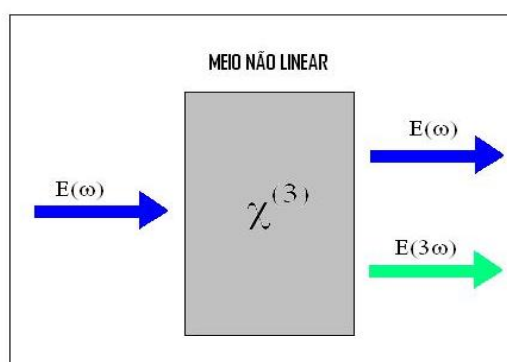
centrossimétricos os efeitos de segunda ordem estão ausentes, pois a polarização deve trocar de sinal quando se inverte o sentido do campo elétrico [Gema de la Torre, 2004, David R. Kanis, 1994, Boyd, 2003].



**Figura 2.2** Gráfico da polarização em função do campo elétrico aplicado em meios lineares e não lineares.

### 2.3.2.1 Geração de terceiro harmônico

A Figura (2.3) mostra uma descrição da geração de terceiro harmônico, na qual um campo elétrico  $E(\omega)$  incide sobre um material não linear e centrossimétrico  $\chi^{(3)}$ , e induz uma polarização não linear  $P_{NL}^{(3)}$ . Assim, os momentos de dipolos elétricos induzidos irradiam em uma frequência  $3\omega$ , que conseqüentemente geram um campo elétrico  $E(3\omega)$ .



**Figura 2.3** Representação geométrica da interação (luz-matéria) que conduz à Geração de terceiro harmônico.

Da eq. (2.26), temos que a polarização não linear de terceira ordem é dada por

$$P_{NL}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t) \quad (2.50)$$

Para obtermos o terceiro harmônico, vamos considerar um caso simples na qual o campo elétrico é monocromático e está propagando-se na direção  $z$  com um vetor de onda  $k$ . Assim, essa onda é representada por

$$E(t) = E(\omega) \cos(\omega t - kz) \quad (2.51)$$

Substituindo a eq. (2.51) na eq. (2.50) e usando a relação trigonométrica ( $\cos^3(\phi) = \frac{1}{4} \cos(3\phi) + \frac{3}{4} \cos(\phi)$ ), podemos expressar a polarização não linear na forma:

$$\begin{aligned} P_{NL}^{(3)}(t) &= \frac{1}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\omega) \cos(3\omega t - 3kz) + \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\omega) \cos(\omega t - kz) \\ P_{NL}^{(3)}(t) &= P_{NL}^{(3)}(3\omega) + P_{NL}^{(3)}(\omega) \end{aligned} \quad (2.52)$$

O primeiro termo na eq. (2.52) corresponde ao fenômeno conhecido como *Geração de terceiro harmônico* e o segundo representa uma contribuição não linear para a polarização de terceira ordem com frequência  $\omega$  do campo elétrico aplicado. Isto significa que, se um campo eletromagnético oscilando com frequência  $\omega$  incidir sobre um meio não linear, este pode emitir luz com frequências  $3\omega$  e  $\omega$  [Boyd, 2003].

### 2.3.2.2 Efeito Kerr óptico

Segundo Boyd [Boyd, 2003], o segundo termo na Equação (2.52) produz efeitos não lineares no índice de refração sentido por uma onda de frequência  $\omega$ . Portanto, podemos escrever a polarização do meio na forma

$$\begin{aligned} P(t) &= \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) + \frac{3}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(t) \\ \text{ou} \\ P(t) &= \epsilon_0 \chi_{ef} E(t) \end{aligned} \quad (2.53)$$

onde  $\chi_{ef}$  é a susceptibilidade efetiva que depende da magnitude do campo elétrico, dada por

$$\chi_{ef} = \chi^{(1)} + \frac{3}{4}\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \quad (2.54)$$

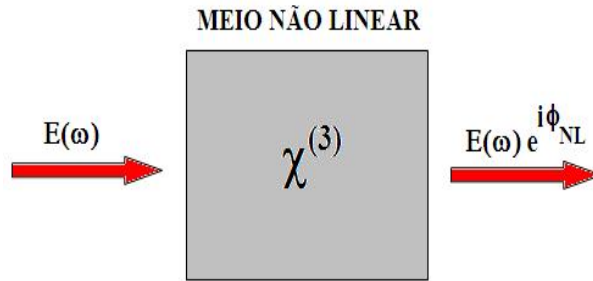
Então, podemos dizer que pode ocorrer variação no índice de refração devido à interação dos campos aplicados no material. Portanto, se substituirmos a grandeza  $\chi^{(1)}$  por  $\chi_{ef}$  na eq. (2.20), temos

$$n^2 = 1 + \chi_{ef} \quad (2.55)$$

Contudo, para a não linearidade cúbica o índice de refração do meio  $n(I)$  é expresso da forma [Mansoor Sheik-Bahae, 1990]:

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (2.56)$$

onde  $n_0$  é o índice de refração linear,  $n_2$  ( $\text{m}^2/\text{W}$ ) é o índice de refração não linear e  $I$  é a intensidade da onda incidente na amostra. O índice de refração dependente da intensidade pode ser medido usando um único feixe de laser, como ilustra a Fig. (2.4).



**Figura 2.4** Maneira de medir o índice de refração dependente da intensidade.

O material ( $\chi^3$ ) induz no feixe uma mudança de fase não linear.

Se substituirmos as eqs. (2.56) e (2.54) na eq. (2.55), para  $I = \frac{1}{2}n_0\epsilon_0c |E(\omega)|^2$ , obtemos

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \quad (2.57)$$

e

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0^2\epsilon_0c} \quad (2.58)$$

Estas expressões mostram que o índice de refração linear e não linear estão relacionados com a susceptibilidade linear e não linear, respectivamente.

Substituindo o valor de  $\epsilon_0$  e de  $c$  na Eq. (4.32), obtemos:

$$n_2 \left( \frac{m^2}{W} \right) = \frac{2,82 \times 10^2}{n_0^2} \chi^{(3)} \left( \frac{m^2}{V^2} \right) \quad (2.59)$$

A Equação (2.59) mostra  $n_2$  no SI (MKS), mas tradicionalmente algumas referências adotam o sistema esu (cgs). Portanto, para evitar confusão na conversão de unidades, vamos reescrever a Equação (2.59) da seguinte forma

$$n_2 \left( \frac{cm^2}{W} \right) = \frac{3,94 \times 10^{-2}}{n_0^2} \chi^{(3)} \left( \frac{cm^2}{statvolt^2} \right) \quad (2.60)$$

onde  $1statvolt = c/10^6 volt(V)$  e  $\chi_{esu}^{(3)} = 0,7162 \times 10^8 \chi_{SI}^{(3)}$  [J. L. Brédas and Persoons, 1994].

A variação do índice de refração com a intensidade da onda descrita pela eq. (2.56) é chamado de *Efeito Kerr óptico*, devido à similaridade com o efeito Kerr eletro-óptico, no qual o índice de refração do meio varia com o quadrado do campo elétrico estático aplicado [Boyd, 2003]. A Tabela (2.2) mostra alguns dos processos físicos que podem produzir uma mudança não linear no índice de refração  $n_2$ , juntamente com seus valores típicos e a escala de tempo característico para a resposta não linear envolvida.

**Tabela 2.2** Valores típicos do índice de refração não linear  $n_2$  [Boyd, 2003].

Mecanismo	$n_2$ ( $cm^2/W$ )	$\chi_{1111}$ (esu)	Tempo de resposta (s)
Polarização eletrônica	$10^{-16}$	$10^{-14}$	$10^{-15}$
Reorientação molecular	$10^{-14}$	$10^{-12}$	$10^{-12}$
Eletrostricção	$10^{-14}$	$10^{-12}$	$10^{-9}$
Absorção atômica saturada	$10^{-10}$	$10^{-8}$	$10^{-8}$
Efeitos térmicos	$10^{-6}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$

O efeito térmico é o mecanismo óptico não linear dominante, como mostra a Tab. (2.2). Neste trabalho, para investigarmos os fenômenos ópticos não lineares de terceira ordem usaremos a técnica de varredura-Z, introduzida por Sheik-Bahae et al. em 1989. Esta técnica destacou-se das demais devido a sua simplicidade experimental e a sua alta sensibilidade na medida do sinal e magnitude da não linearidade [M. Sheik-Bahae and Stryland, 1989].

# A técnica de espectrofotometria de absorção no UV-Visível

## 3.1 Introdução

Quando uma onda eletromagnética interage com o meio material, vários processos podem ocorrer, tais como: reflexão, espalhamento, absorção, fluorescência, fosforescência e reações fotoquímicas. Nesta seção estudaremos o processo de absorção molecular na região ultravioleta e visível. A radiação ultravioleta e visível abrange somente uma pequena parte do espectro eletromagnético, ou seja, a região UV-visível está no intervalo de comprimentos de onda de 190 a 800 nm. Portanto, quando a radiação eletromagnética passa por um material, uma parte da radiação pode ser absorvida. A energia absorvida pelas moléculas do meio resulta na transição de elétrons de um orbital ocupado para um orbital não ocupado. Assim, as transições que ocorrem devido à absorção da radiação eletromagnética, nas regiões ultravioleta e visível, são transições entre níveis de energia eletrônica [Donald L. Pavia, 2001].

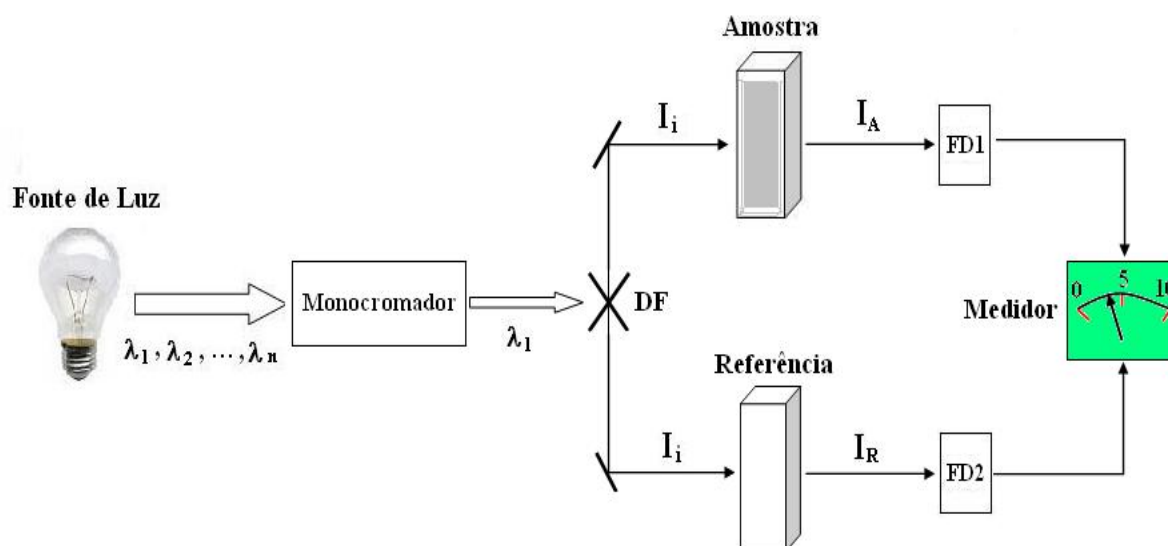
A espectrometria de absorção molecular na região UV-Visível do espectro eletromagnético é uma técnica analítica que tem ampla aplicação em laboratórios de análises e pesquisas físicas, químicas, bioquímicas, farmacológicas, etc., devido à sua simplicidade, confiabilidade e baixo custo operacional [Fábio R. P. Rocha, 2004]. A espectroscopia no UV-Visível investiga as interações entre a radiação eletromagnética, na região de comprimento de onda do ultravioleta-visível, e a matéria. O fundamento da espectroscopia UV-Visível foi previsto pelo físico e matemático Inglês Isaac Newton (1642 – 1726), cujo trabalho publicado em 1672 mostrou, por difração, que a luz branca ao passar por um prisma é decomposta em luz de várias cores que vão do violeta ao vermelho. Hoje conhecido como espectro visível da radiação eletromagnética.

As medidas espectroscópicas no UV-Visível fornecem informações precisas sobre a estrutura atômica e/ou molecular. Em laboratórios analíticos, as medidas de absorção molecular são muito utilizadas na determinação quantitativa de uma grande variedade de moléculas inorgânicas e orgânicas, de macromoléculas como, por exemplo, as utilizadas neste trabalho. Segundo Galo e Colombo [André Luiz Galo, 2009] "a espectroscopia de UV-Visível é utilizada desde a caracterização físico-química de reações químicas e bioquímicas, na descrição de mecanismos e cinéticas de reações biológicas complexas, na pesquisa de novos agentes farmacológicos até a investigação de propriedades óptico-eletrônicas de filmes finos de novos materiais".



### 3.2 Descrição experimental da técnica

A técnica de espectrofotometria de absorção molecular no UV-Visível nos permite obter o espectro de absorbância dos materiais. A Figura (3.1) mostra o aparato experimental de um espectrofotômetro UV-Visível de feixe duplo. Ele consiste de uma fonte de luz policromática, um monocromador, um divisor de feixe (DF), dois fotodetectores (FD) e um medidor. A fonte de luz é, normalmente, composta por duas lâmpadas que emitem radiação eletromagnética de ampla faixa espectral. Uma de deutério que emite radiação na região ultravioleta e outra de tungstênio que é usada para comprimentos de onda na região visível do espectro eletromagnético. O monocromador dispersa a luz branca e seleciona um determinado comprimento de onda, e o DF separa a luz em dois feixes. Assim, um feixe passa através da amostra e outro da referência. As intensidades dos dois feixes são medidas pelos fotodetectores, e são usadas pelo medidor para calcular a absorbância da amostra.



**Figura 3.1** Esquema experimental para medição da absorbância.

Para obter a absorbância das moléculas presentes numa amostra líquida, devemos levar em conta: a reflexão e a absorção da luz nas paredes da cubeta, e no solvente. Por isso, a absorbância real pode ser expressada como: [Tkachenko, 2006]

$$A(\lambda) = A_{Amostra}(\lambda) - A_{Ref}(\lambda) \quad (3.1)$$

na qual a absorbância da amostra  $A_{Amostra}$  é definida como

$$A_{Amostra}(\lambda) = A_C(\lambda) + A_S(\lambda) + A_M(\lambda) = \log \frac{I_i}{I_A} \quad (3.2)$$

onde  $A_C$  é a absorvância da cubeta,  $A_S$  é a absorvância do solvente e  $A_M$  é a absorvância das moléculas da solução contida na amostra.

Como referência é usado uma cubeta contendo o solvente, portanto podemos definir a absorvância da referência  $A_{Ref}$  da seguinte forma:

$$A_{Ref}(\lambda) = A_C(\lambda) + A_S(\lambda) = \log \frac{I_i}{I_R} \quad (3.3)$$

substituindo as eqs. (3.2) e (3.3) na eq. (3.1), obtemos:

$$A(\lambda) = A_M(\lambda) = \log \frac{I_R}{I_A} \quad (3.4)$$

onde  $I_A$  e  $I_R$  são, respectivamente, a intensidade que sai da amostra e da referência. A medida do sinal de referência permite que o instrumento subtraia automaticamente a absorvância devido à referência. Por isso, o espectrofotômetro de feixe duplo registra a verdadeira absorvância  $A_M$  através da medida do  $\log \frac{I_R}{I_A}$  [Valeur, 2002]. É importante relatar que tanto na amostra quanto na referência foram usadas cubetas de quartzo. O recurso da subtração de espectros do espectrofotômetro de duplo feixe tem várias aplicações diferentes, e pode ser usado para extrair o espectro desejado de várias amostras complexas.

Na próxima seção analisaremos os parâmetros necessários para caracterizar a absorção de luz pela matéria. Esses parâmetros são: Coeficiente de absorção ( $\alpha$ ), Transmitância (T), Absorvância (A), Coeficiente de absorção molar ( $\epsilon$ ) e a Seção de choque de absorção molecular ( $\sigma$ ).

### 3.3 Princípios teóricos da técnica

#### 3.3.1 Introdução

Em 1900 o físico Max Planck postulou que a troca de energia entre a radiação eletromagnética e as moléculas seria "quantizada", ou seja, uma molécula só poderia emitir ou absorver energia em múltiplos inteiros de um "quantum de energia" [Nussenzveig, 1998]. Portanto, a energia do espectro eletromagnético não era contínua, mas constituída de pequenos pacotes discretos, cuja energia é:

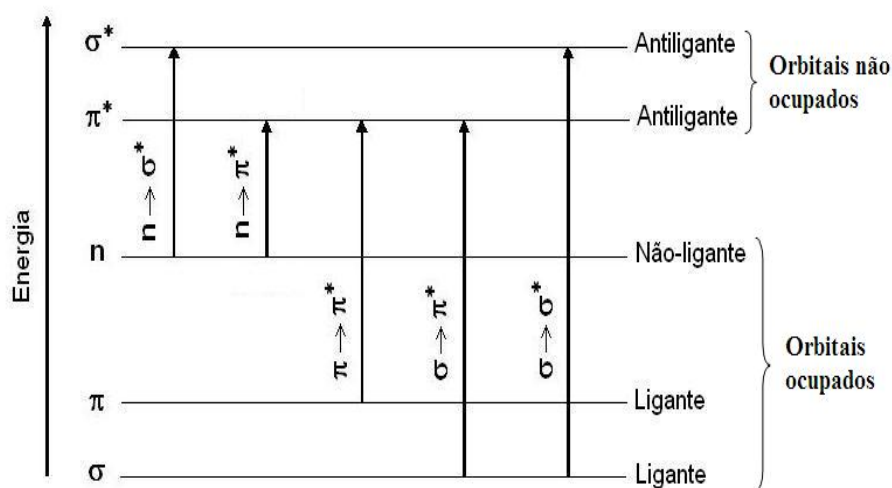
$$E = h\nu \quad (3.5)$$

onde  $h = 6,626 \times 10^{-34} J \cdot s$  é a constante de Planck e  $\nu$  ( $s^{-1}$ ) a frequência.

Por exemplo, para a radiação visível de comprimento de onda  $\lambda = 615\text{nm}$ , temos uma energia de aproximadamente 2 eV. Na escala macroscópica esta energia é considerada pequena, mas na escala microscópica ela é suficiente para promover elétrons de níveis eletrônicos em muitos semicondutores orgânicos e inorgânicos.

O princípio da espectroscopia de absorção molecular baseia-se no fato de que os átomos e moléculas têm a habilidade de absorver luz ultravioleta ou visível. A absorção desta radiação excita os elétrons, dando origem às chamadas transições eletrônicas. Nestas transições, os elétrons são promovidos de seu estado fundamental para estados de mais alta energia, denominados de estados excitados. Isto é, quando a radiação eletromagnética é absorvida, um elétron pode ser promovido do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbitals*) para o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*), e conseqüentemente a molécula fica excitada eletronicamente, durante um tempo de vida de aproximadamente  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  s. Os orbitais moleculares  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$ ,  $\sigma^*$  e  $\pi^*$  podem ser formados pela superposição de orbitais atômicos, ou seja, quando dois orbitais atômicos se combinam, resultam em um orbital molecular ligante, de menor energia, e um orbital molecular antiligante, de maior energia.

Como pode ser visto na Figura (3.2) o orbital molecular ocupado com menor energia é o orbital  $\sigma$ , o orbital com energia ligeiramente maior é o  $\pi$ , que por sua vez, tem energia menor que o orbital não ligante  $n$ . Quando um fóton de comprimento de onda adequado é absorvido pela molécula, uma transição ocorre destes orbitais para orbitais não ocupados, chamados orbitais antiligante  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ . Conforme mostrado na Figura (3.2), as transições eletrônicas possíveis, na ordem, são:  $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$  [Valeur, 2002]. Portanto, a maioria das aplicações da espectroscopia de absorção a compostos orgânicos está baseada nas transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ , pois as energias necessárias para essas transições estão no intervalo espectral (200 a 700 nm) [F. James Hooller, 2009].



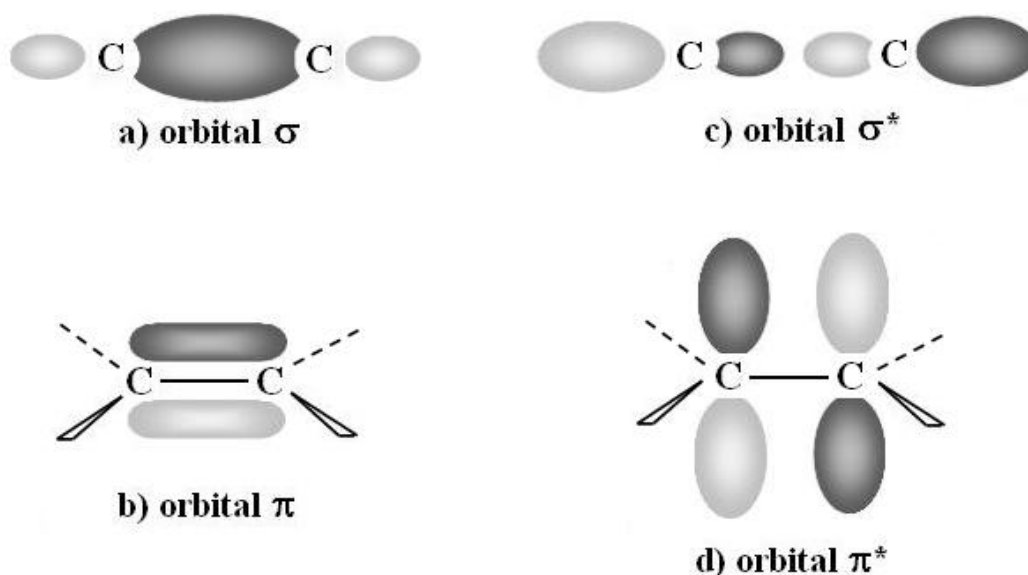
**Figura 3.2** Níveis de energia e transições eletrônicas possíveis em orbitais moleculares.

### 3.3.2 Teoria de orbital molecular

Uma transição eletrônica consiste na promoção de um elétron de um orbital molecular no estado fundamental para um orbital desocupado por absorção de um fóton. A interação entre uma molécula no estado fundamental  $M$  e um fóton de energia  $\hbar\omega$  resulta em uma molécula excitada eletronicamente  $M^*$ .

$$M + \hbar\omega = M^*$$

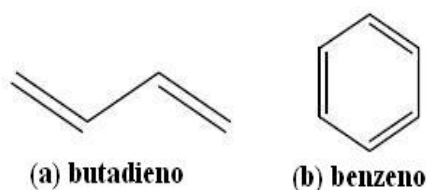
Assim, para uma melhor compreensão das transições eletrônicas é necessário que façamos um breve estudo sobre os orbitais moleculares. Estes orbitais resultam da superposição de orbitais atômicos, por exemplo, os orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  podem ser formados pela superposição de dois orbitais atômicos  $S$ , ou de um  $S$  e um  $P$ , ou de dois orbitais atômicos  $P$  com eixos colineares de simetria. Já os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  são formados pela superposição paralela de dois orbitais atômicos  $P$  [Valeur, 2002]. A Figura (3.3) mostra a densidade de carga entre os orbitais dos átomos de carbono da molécula de etileno ( $C_2H_4$ ), na qual os átomos de carbono estão ligados por uma ligação dupla  $\sigma$  e  $\pi$  [Donald L. Pavia, 2001].



**Figura 3.3** Distribuição eletrônica em orbitais moleculares  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$  e  $\pi^*$ .

A absorção de um fóton por um elétron  $\pi$  da ligação dupla pode resultar na transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Portanto, a energia necessária para que esta transição ocorra é de aproximadamente 7 eV para uma ligação dupla não conjugada, como é o caso da molécula de etileno ( $CH_2 = CH_2$ ). Esta energia corresponde a absorção de um fóton de comprimento de onda de 180 nm, na região ultravioleta do espectro eletromagnético [Atkins and de Paula, 2006]. No entanto, em um sistema conjugado a energia necessária para produzir a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  diminui, e o comprimento de onda do fóton absorvido aumenta, podendo chegar a região visível se o sistema conjugado é longo o suficiente. A Figura (3.4) ilustra os casos mais simples de sistemas conjugados.

Na presença de ligações duplas conjugadas, os níveis de energia eletrônica estão mais próximos, pois a superposição dos orbitais  $\pi$  permite que os elétrons estejam deslocalizados ao longo de todo o sistema (efeito de ressonância). Segundo Valeur [Valeur, 2002], "A *picture* dos orbitais localizados é válida para as ligações simples de orbitais  $\sigma$  e para as ligações duplas isoladas de orbitais  $\pi$ , mas não é adequada no caso de ligações carbono-carbono dupla e simples alternada, ou seja, em sistemas conjugados".



**Figura 3.4** sistemas conjugados: (a)linear e (b)cíclico.

A teoria de orbital molecular pode explicar o deslocamento para o vermelho devido ao aumento do comprimento de um sistema conjugado. De acordo com a teoria de orbital molecular, os orbitais moleculares são formados a partir da combinação linear de orbitais átomos. Portanto, para um melhor entendimento, vamos utilizar a aproximação de Hückel para construir o diagrama dos níveis de energia do orbital molecular  $\pi$  da molécula de etileno. Nesta aproximação, Erich Hückel (1896-1980) trata os orbitais  $\pi$  separadamente dos orbitais  $\sigma$ , e todos os átomos de carbono igualmente.

A estrutura rígida que determina a forma geral da molécula de etileno é dada pelas ligações  $\sigma$ , entretanto, os orbitais  $P$  não participam na formação das ligações  $\sigma$ . Por isso, os elétrons  $\pi$  movem-se ao longo da estrutura molecular [Atkins and de Paula, 2006].

A partir da aproximação de Hückel, podemos expandir o estado fundamental  $|\psi\rangle$  da molécula de etileno da forma [Bellac, 2006]:

$$|\psi\rangle = c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle \quad (3.6)$$

onde  $|\phi_1\rangle$  e  $|\phi_2\rangle$  são os estados fundamentais dos orbitais  $2P$  do primeiro e do segundo átomo de carbono, respectivamente. Nosso objetivo é resolver a equação de Schrödinger para obtermos  $c_1$  e  $c_2$ , e a energia do estado  $|\psi\rangle$  para a molécula de etileno.

A equação de Schrödinger para o estado molecular é

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (3.7)$$

substituindo a Eq. (3.6) na Eq. (3.7), obtemos:

$$H(c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle) = E(c_1|\phi_1\rangle + c_2|\phi_2\rangle) \quad (3.8)$$

multiplicando ambos os lados da Eq. (3.8) por  $\langle \phi_1 |$  e  $\langle \phi_2 |$  pela esquerda, vamos obter

$$\begin{cases} c_1 \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + c_2 \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle = E c_1 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + E c_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle \\ c_1 \langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle + c_2 \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle = E c_1 \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle + E c_2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle \end{cases} \quad (3.9)$$

onde as expressões  $\langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$  são elementos da matriz Hamiltoniana  $H_{ij}$  e as  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$  são elementos da matriz de superposição  $S_{ij}$ . A Equação (3.9) é simplesmente a equação de Schrödinger (Eq. (3.7)) expressa na forma de matriz. Para obtermos soluções não triviais de  $c_1$  e  $c_2$ , vamos exigir que o determinante seja zero, assim temos:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

As integrais Hamiltonianas diagonais  $H_{ii}$  são chamadas de integrais de Coulomb e envolvem somente estados do mesmo átomo. Portanto, estas integrais são iguais à energia de um elétron em um orbital  $2P$  do átomo de carbono isolado, assim podemos dizer que  $H_{11} = H_{22} = \alpha$ . Já as integrais  $H_{ij}$  são chamadas de integrais de ressonância. Pela aproximação de Hückel, as integrais  $H_{ij}$  são diferentes de zero quando os átomos  $i$  e  $j$  estão ligados. Como os átomos de carbono que participam da ligação são iguais, podemos dizer que  $H_{12} = H_{21} = \beta$ . Entretanto,  $H_{ij}$  será igual a zero se  $|i - j| > 1$ . Assim, todas as integrais de ressonância entre os átomos não vizinhos são iguais a zero [Atkins and de Paula, 2006].

As integrais de superposição  $S_{ij}$  podem ser obtidas a partir do cálculo da superposição dos dois orbitais  $P_z$  dos átomos de carbono. Se  $i = j$ , a integral será igual a 1, e se  $i \neq j$ , a integral será igual a 0, porque não há superposição entre os orbitais  $P_z$  dos carbonos diferentes.

As aproximações sugeridas pelo método de Hückel conduzem à simplificação do determinante:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

resolvendo o determinante obtemos a seguinte equação quadrática,

$$E^2 - 2\alpha E + \alpha^2 - \beta^2 = 0 \quad (3.10)$$

as raízes desta equação são:

$$\begin{cases} E_+ = \alpha + \beta \\ E_- = \alpha - \beta \end{cases} \quad (3.11)$$

onde  $\alpha$  é a energia do elétron no orbital  $2P$  isolado e  $\beta$  está relacionado ao potencial atrativo dos núcleos, e portanto é negativo. Portanto, as energias  $\alpha + \beta$  e  $\alpha - \beta$  correspondem aos níveis de energia do HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbitals*) e do LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*) da molécula de etileno, como pode ser visto na Figura (3.5).

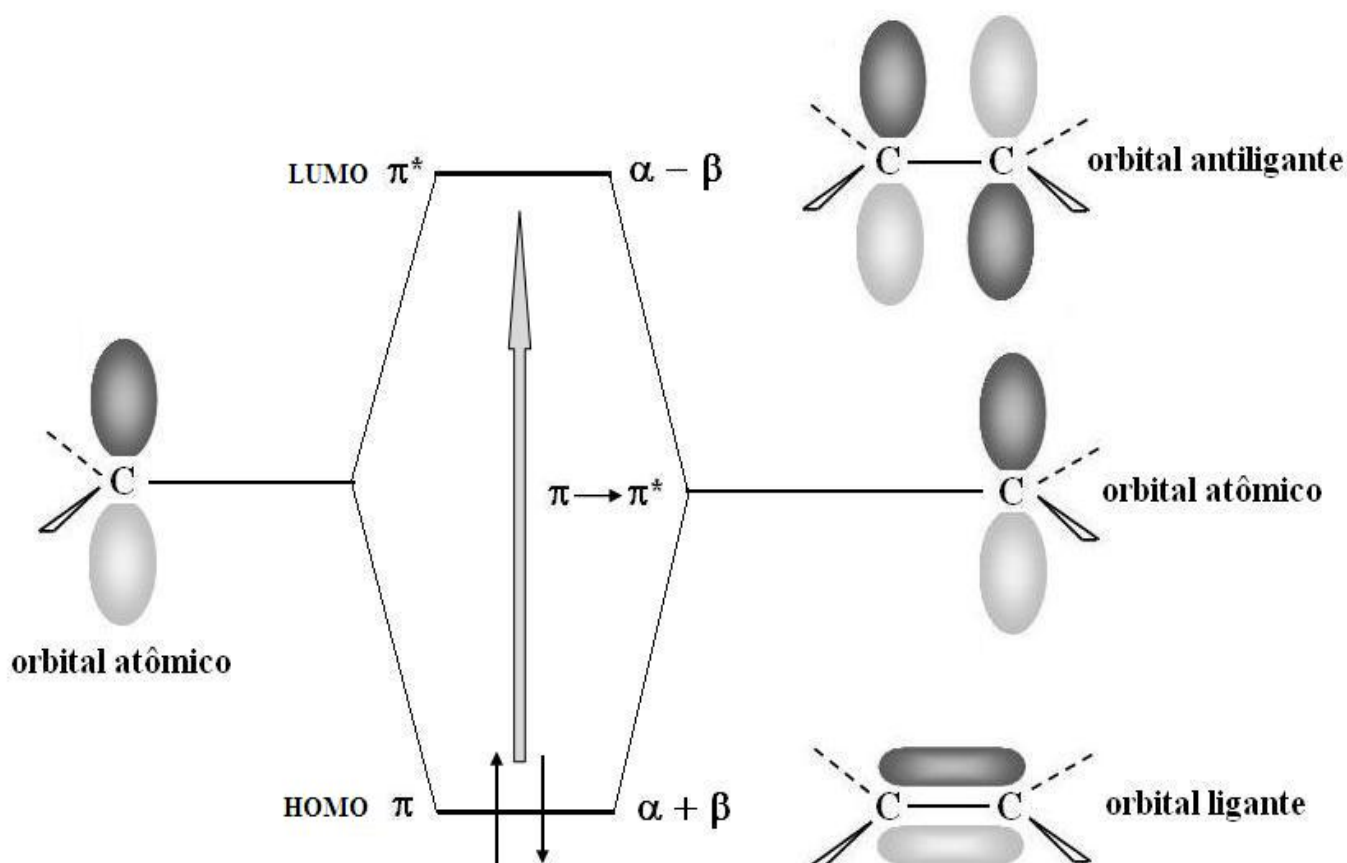
O vetor de estado normalizado correspondente aos autovalores  $E_+$  e  $E_-$  são:

$$|\psi_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle) \quad (3.12)$$

e

$$|\psi_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle) \quad (3.13)$$

Estas equações representam os dois estados possíveis para a molécula de etileno. O estado molecular  $|\psi_+\rangle$  é chamado de estado ligante, pois é o estado de menor energia  $\alpha + \beta$ . No entanto, O estado molecular  $|\psi_-\rangle$  tem energia  $\alpha - \beta$ , que é maior que  $\alpha$ . Por esta razão,  $|\psi_-\rangle$  é chamado de estado antiligante. Após esta análise, construímos o diagrama dos níveis de energia para o sistema  $\pi$  da molécula de etileno, como ilustra a Figura (3.5).



**Figura 3.5** Formação dos orbitais moleculares e diagrama dos níveis de energia da molécula de etileno.

Portanto, a partir da combinação linear de dois orbitais atômicos  $\phi_1(\vec{r})$  e  $\phi_2(\vec{r})$  formamos dois orbitais moleculares  $\pi$ ,  $\psi_+(\vec{r})$  e  $\psi_-(\vec{r})$ . A função de onda ligante  $\psi_+(\vec{r})$  e a antiligante  $\psi_-(\vec{r})$  resultam da adição e da subtração das funções de onda  $\phi_1(\vec{r})$  e  $\phi_2(\vec{r})$ , respectivamente. Assim obtemos os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  que são denominados de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbitals*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*), respectivamente. Estes orbitais são importantes, porque são os grandes responsáveis por muitas das propriedades químicas e espectroscópicas da molécula. Por exemplo, podemos estimar que  $2|\beta|$  é a energia necessária para excitar a molécula de etileno, isto é, a energia exigida para promover um elétron do HOMO para o LUMO. Este gap de energia diminui progressivamente com o aumento do número de orbitais  $P$  na cadeia carbônica conjugada [Donald L. Pavia, 2001].

Sabendo que a molécula de etileno está no estado fundamental e que os elétrons são distribuídos em níveis de energia de acordo com suas energias e o princípio de exclusão de Pauli, obtemos um novo sistema  $\pi$  que contém dois elétrons no orbital de menor energia, com spins opostos. Estes elétrons podem transitar de um estado para outro emitindo ou absorvendo energia, como os estados são quantificados a maneira com que ele emite ou absorve energia fornece informações da estrutura interna da molécula. Assim, podemos medir a energia de gap da molécula por absorção óptica [Kittel, 2005].

### 3.3.3 Regras de seleção

Agora vamos entender como ocorre uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Segundo Valeur [Valeur, 2002], "O momento de transição representa o dipolo transitório resultante do deslocamento de cargas durante a transição e, portanto, não é rigorosamente um momento de dipolo". Portanto, para uma transição eletrônica, o momento de transição (amplitude de probabilidade)  $\vec{M}$  tem a forma [Harris and Bertolucci, 1989]:

$$\vec{M} = \langle \psi' | \hat{\mu} | \psi \rangle = \int \psi'^* \hat{\mu} \psi d\tau \quad (3.14)$$

onde  $\psi'$  e  $\psi$  são as funções de onda dos dois estado envolvidos na transição e  $\hat{\mu}$  é o operador momento de dipolo. Este operador pode ser dividido em duas componentes, uma dependendo das coordenadas do elétron  $\hat{\mu}_e$  e a outra dependendo das coordenadas do núcleo  $\hat{\mu}_n$ . Matematicamente, podemos escrever o operador momento de dipolo da seguinte forma [Atkins and de Paula, 2006]:

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_e + \hat{\mu}_n = -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_j Z_j \vec{R}_j \quad (3.15)$$

onde  $\vec{r}_i$  e  $\vec{R}_j$  são, respectivamente, os vetores de localização dos elétrons e dos núcleos. De acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos escrever a função de onda  $\psi$  da forma:

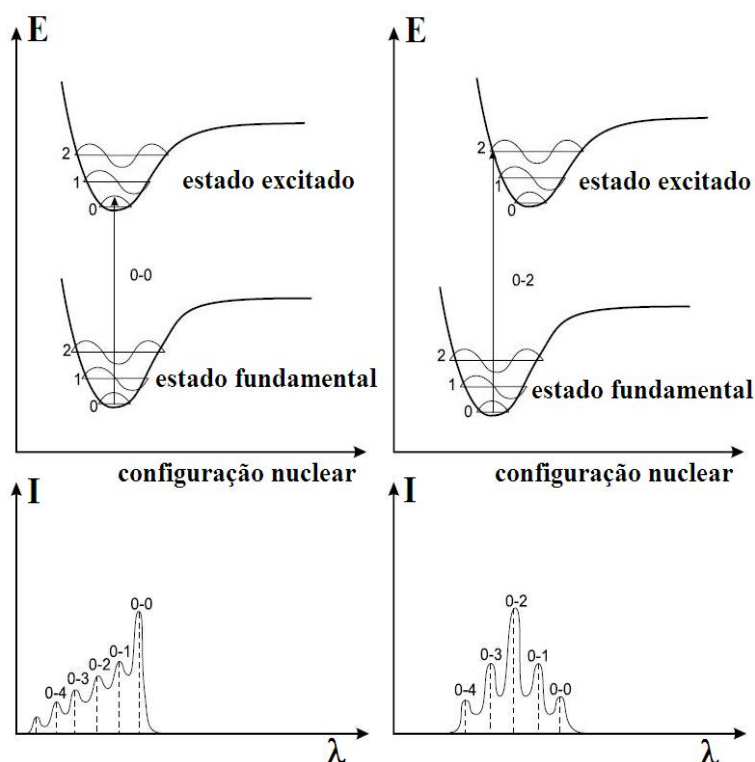


$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_s \quad (3.16)$$

na qual  $\psi_e$ ,  $\psi_v$  e  $\psi_s$  são as funções de onda eletrônica, vibracional (dependendo somente das coordenadas espaciais do núcleo) e de spin, respectivamente. Substituindo as equações (3.15) e (3.16) na (3.14), obtemos:

$$\vec{M} = \int \psi_v'^* \psi_v d\tau_n \int \psi_e'^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e \int \psi_s'^* \psi_s d\tau_s \quad (3.17)$$

A Eq. (3.17) é a base para as regras de seleção das transições eletrônicas, pois se qualquer uma das três integrais for zero a transição é proibida [Harris and Bertolucci, 1989]. A primeira integral da Eq. (3.17) é uma integral vibracional chamada fator de Franck-Condon. As transições vibracionais são permitidas quando as duas funções de onda não pertencerem ao mesmo estado eletrônico, isto é, não forem ortogonais. O princípio de Franck-Condon resulta da aproximação de Born-Oppenheimer, portanto, uma transição eletrônica ocorre com maior probabilidade quando não há mudança na posição dos núcleos da molécula [Valeur, 2002]. A Figura (3.6) mostra o princípio de Franck-Condon e as bandas de absorbância.



**Figura 3.6** Diagrama de energia do princípio de Franck-Condon com as possíveis bandas de absorbância [Valeur, 2002].

De acordo com o princípio de Franck-Condon, a estrutura do núcleo permanece constante durante uma transição, por isso pensamos na transição como uma linha vertical. A linha vertical é a origem da expressão transição vertical [Atkins and de Paula, 2006]. A Figura (3.6) mostra que um pequeno deslocamento na posição do núcleo, ou seja, na geometria da molécula provoca alterações na intensidade das bandas de absorvância.

Em temperatura ambiente, grande parte das moléculas está no menor nível vibracional do estado eletrônico fundamental. Quando um fóton é absorvido por um elétron, ocorre uma transição, e a molécula é excitada para um dos possíveis níveis vibracionais do estado eletrônico de maior energia. Deste modo, o espectro de absorção será composto por um conjunto de bandas associadas às diversas transições vibracionais possíveis, como está ilustrado na Figura (3.6).

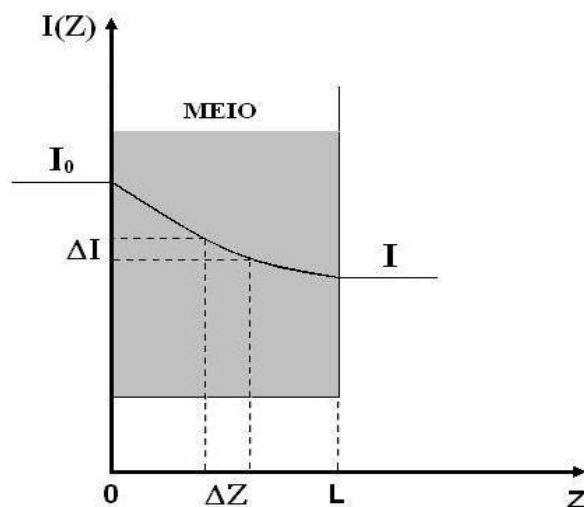
A segunda e a terceira integral da Equação (3.17) são, portanto, as bases para as regras de seleção por orbital e por spin. Assim, uma transição é orbitalmente permitida quando a integral  $\int \psi_e'^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e$  é diferente de zero. Da mesma forma, podemos dizer que uma transição será permitida por spin quando a integral  $\int \psi_s'^* \psi_s d\tau_s$  for diferente de zero, isto ocorrerá quando as transições forem realizadas entre estados de multiplicidades idênticas, isto é, *singlet-singlet*, *doublet-doublet* e *triplet-triplet*. Entretanto, se  $\psi_s' \neq \psi_s$ , a integral  $\int \psi_s'^* \psi_s d\tau_s$  será igual a zero, devido a ortogonalidade das funções de onda de spin. Assim, as transições *singlet-triplet* e *doublet-quartet* são proibidas [Harris and Bertolucci, 1989]. A Tabela (3.1) mostra a relação entre o coeficiente de absorção molar  $\epsilon$  e as regras de seleção por orbital e spin.

**Tabela 3.1** Intensidades das transições eletrônicas [Harris and Bertolucci, 1989].

Transição	Coefficiente de absorção molar $\epsilon(Lmol^{-1}cm^{-1})$
Proibida por spin e orbitalmente permitida	$10^{-5} - 1$
Permitida por spin e orbitalmente proibida	$1 - 10^3$
Completamente permitida	$10^3 - 10^5$

### 3.3.4 A lei de Beer-Lambert

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Beer-Lambert, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético [Fábio R. P. Rocha, 2004]. Para obtermos a lei de Beer-Lambert, vamos considerar um feixe de luz propagando-se em um meio dielétrico isotrópico ao longo do eixo Z, conforme apresenta a Figura (3.7).



**Figura 3.7** Absorção de luz por um meio.

Na camada de espessura  $\Delta Z$  a luz interage com o meio provocando uma variação  $\Delta I$  na intensidade da luz. Desta forma, podemos dizer que no limite de  $\Delta Z \rightarrow 0$  a razão  $\Delta I/\Delta Z$  é proporcional à intensidade da luz [Tkachenko, 2006]. Assim temos que

$$\lim_{\Delta Z \rightarrow 0} \frac{\Delta I}{\Delta Z} = -\alpha I \quad (3.18)$$

ou

$$\frac{dI(Z)}{dZ} = -\alpha I(Z) \quad (3.19)$$

Resolvendo a eq. (3.19), obtemos:

$$I(Z) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)Z} \quad (3.20)$$

onde  $\alpha$  ( $m^{-1}$ ) é o coeficiente de absorção. Este coeficiente é um parâmetro que mede o quanto uma amostra absorve radiação incidente. De acordo com a equação acima, se  $\alpha > 0$ , a intensidade da luz decresce ao longo do eixo  $Z$ . Se  $\alpha = 0$ , a radiação eletromagnética não é absorvida pelo meio, isto é,  $I(Z) = I_0$ . E se  $\alpha < 0$ , a intensidade da luz aumenta exponencialmente, dando origem ao fenômeno conhecido como *Amplificação da luz* [Tkachenko, 2006].

Uma forma de obtermos uma quantificação da luz absorvida por um meio num determinado comprimento de onda  $\lambda$  é através da medida da transmitância  $T(\lambda)$  ou absorbância  $A(\lambda)$ , definidas como:

$$T(\lambda) = \frac{I}{I_0} \quad (3.21)$$

$$A(\lambda) = -\log T(\lambda) \quad (3.22)$$

onde  $I_0$  é a intensidade de luz incidente em  $Z = 0$  e  $I$  é a intensidade de luz transmitida em  $Z = L$ . Comparando as eqs. (3.20) e (3.21), concluímos que

$$T(\lambda) = e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (3.23)$$

aplicando o logaritmo dos dois lados da eq. (3.23), obtemos:

$$\log T(\lambda) = \log e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (3.24)$$

Considerando que  $\alpha(\lambda) = \varepsilon'(\lambda)C$  e  $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon'(\lambda) / \ln 10$ , e substituindo o valor de  $\alpha(\lambda)$  na eq. (3.24), obtemos:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)CL \quad \text{Lei de Beer-Lambert} \quad (3.25)$$

sendo  $\varepsilon(\lambda)$  ( $Lmol^{-1}cm^{-1}$ ) o coeficiente de absorção molar (coeficiente de extinção molar),  $C$  ( $molL^{-1}$ ) a concentração e  $L$  (cm) a espessura do meio absorvente (caminho óptico). A Equação (3.25) mostra que a absorbância real da amostra é proporcional a três grandezas:  $\varepsilon(\lambda)$  que é uma grandeza característica da molécula absorvente, cuja intensidade depende do comprimento de onda da radiação incidente, a concentração da espécie absorvente e o caminho óptico percorrido pela luz no meio.

A Lei de Beer-Lambert (eq. (3.25)) mostra que a absorbância varia linearmente com a concentração da amostra, porém, para concentrações maiores que 0,01 M, a relação entre a absorbância e a concentração deixa de ser linear. Pois, para altas concentrações, a distância média entre as moléculas absorventes diminui de tal forma que cada molécula altera a nuvem eletrônica de suas vizinhas mais próximas. Segundo Skoog et al. [F. James Hooller, 2009], "a interação entre as moléculas pode alterar a capacidade das moléculas de absorver um determinado comprimento de onda da radiação". Este desvio na relação linear entre a absorbância e a concentração representa uma limitação real desta lei.

A Lei de Beer-Lambert também pode ser aplicada a um meio contendo várias moléculas absorventes. Supondo que não há interação entre as moléculas, a absorbância total da mistura é a soma das absorbâncias dos componentes individuais. Matematicamente temos

$$A_{total} = \sum_{i=1}^N A_i \quad (3.26)$$

onde  $A_i$  é a absorbância do componente  $i$ . Esta equação mostra que uma variação na absorbância devido a uma mudança na concentração de um dos componentes é independente da absorbância devido a outros componentes.

A seção de choque de absorção molecular  $\sigma(\lambda)$  ( $m^2$ ) caracteriza a área de captura de fótons da molécula. Portanto, quanto maior a seção de choque de um determinado material, maior será a sua capacidade de absorver fótons. Matematicamente, podemos expressar a seção de choque da forma [Valeur, 2002]:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N} \quad (3.27)$$

onde  $N$  é o número de moléculas por unidade de volume do meio absorvente. Substituindo o valor de  $\alpha(\lambda)$  na eq. (3.27) para  $C = N/N_A$ , obtemos uma relação entre seção de choque de absorção molecular e o coeficiente de absorção molar [Lakowicz, 2006]:

$$\sigma(\lambda) = \frac{2,303\epsilon}{N_A} = 3,825 \times 10^{-21}\epsilon \quad (cm^2) \quad (3.28)$$

na qual  $N_A = 6,022 \times 10^{23} mol^{-1}$  é a constante de Avogadro. Segundo Valeur [Valeur, 2002] "O coeficiente de absorção molar, expressa a capacidade que uma molécula possui para absorver luz em um dado solvente". Em espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta e visível são observados coeficientes de absorção molar que variam de 0 a  $10^5$  [F. James Hooller, 2009].

# A técnica de varredura-Z (Z-Scan)

## 4.1 Introdução

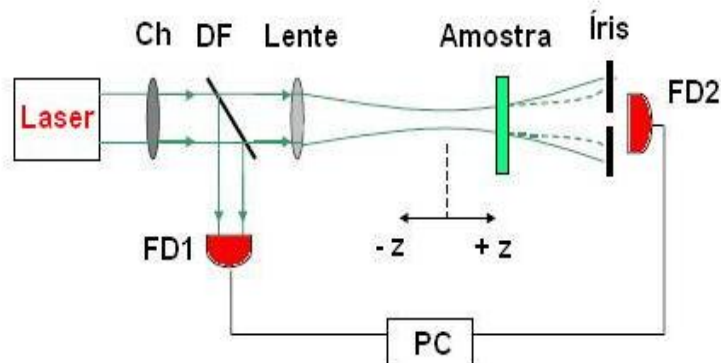
Para medir o índice de refração não linear de diversos materiais há várias técnicas: interferometria não linear, mistura de quatro ondas degeneradas e mistura de três ondas quase degeneradas [M. J. Moran and Carman, 1975, Friberg and Smith, 1987, Robert A. and Payne, 1987]. Estas técnicas são potencialmente sensíveis, no entanto, precisam de um aparato experimental relativamente complexo. Outra técnica, frequentemente relatada, é a medida da distorção do feixe, que não precisa de um aparato experimental complexo, porém é insensível e requer uma análise detalhada da propagação do feixe dentro da amostra. Portanto, utilizaremos a técnica de varredura-Z, proposta em 1989 por M. Sheik-Bahae et al., que nos permite medir com precisão e de forma simples o sinal e a magnitude do índice de refração e da absorção não linear de vários materiais [M. Sheik-Bahae and Stryland, 1989, Mansoor Sheik-Bahae, 1990] .

A varredura-Z baseia-se no princípio da distorção espacial do feixe de luz, que consiste em transformar variação de fase em variação de transmitância durante a propagação do feixe no interior do meio não linear. Assim, a refração não linear pode ser obtida a partir de uma simples relação linear entre a variação da transmitância observada e a distorção de fase induzida. Experimentalmente, a técnica consiste em deslocar a amostra não linear ao longo do eixo-Z de propagação do laser gaussiano focalizado, passando pela região focal. Quando o feixe gaussiano atravessa a amostra, a potência transmitida é medida pelo fotodetector localizado atrás da abertura. Portanto, o nome varredura-Z é devido ao fato de que a amostra é deslocada varrendo a região focal do feixe de luz.

Esta técnica, desde sua criação, tem sido modificada com objetivo de obter maior sensibilidade e capacidade em descrever diferentes situações físicas. Assim temos: a Varredura-Z resolvida no tempo, Varredura-Z resolvida em frequência, Varredura-Z por reflexão. Neste capítulo, descreveremos a técnica de Varredura-Z de transmissão, como proposto originalmente por Sheik-Bahae.

## 4.2 A técnica de varredura-Z

A técnica de varredura-Z usa um feixe gaussiano gerado por um laser pulsado ou contínuo. Este feixe de luz é focalizado numa região do espaço em torno da qual a amostra translada, como mostra a Figura (4.1). O arranjo experimental da varredura-Z é composto, basicamente, por um Laser, um Divisor de Feixe (DF), uma Lente, um Fotodetector referência (FD1) e um Fotodetector sinal (FD2).



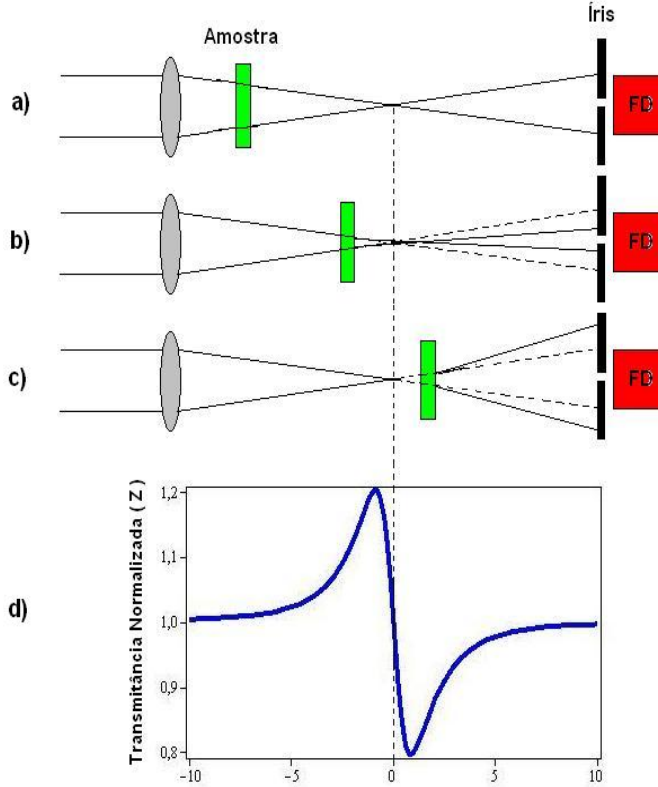
**Figura 4.1** Montagem experimental para medida de varredura-Z.

Quando o feixe de luz parte do laser, uma porção do feixe é desviada para o FD1, que mede as flutuações de potência do laser. A outra fração do feixe atravessa a amostra e se propaga até a íris, que deixa passar somente a parte central do feixe de luz. Como mostra a Figura (4.1), logo atrás da íris está localizado o FD2, que mede os efeitos lineares, não lineares e as flutuações do laser [Mendonça, 1996]. Assim a razão  $FD2/FD1$  elimina as flutuações de potência do laser. Para eliminarmos os efeitos lineares, devemos calcular a transmitância normalizada que é a razão entre a potência transmitida quando a amostra está numa dada posição  $z$  e a potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde a intensidade é baixa e consequentemente os efeitos são predominantemente lineares. Assim, matematicamente, podemos expressar a transmitância normalizada da forma  $T(z) = P(z)/P(z_\infty)$ .

Segundo Sheik-Bahae et al. a sensibilidade do Z-scan para medir a refração não linear está relacionado com a íris, e a remoção desta torna insensível os efeito refrativo. Entretanto, com a remoção da íris, a técnica de varredura-Z ainda será sensível à absorção não linear. Portanto, o coeficiente de absorção não linear pode ser medido em uma montagem experimental com a íris "aberta"[Mansoor Sheik-Bahae, 1990].

A curva da Figura (4.2d) é conhecida como assinatura "Z-Scan" e pode ser obtida, considerando um meio não linear, com índice de refração não linear negativo ( $n_2 < 0$ ). Assim, quando a amostra está longe do foco (Fig. 4.2a) a intensidade do feixe é baixa e os efeitos não lineares são desprezíveis e portanto ( $T(z) = 1$ ). Entretanto, quando a amostra se aproxima do foco (Fig. 4.2b), a intensidade do laser aumenta o suficiente para produzir um efeito de lente negativa (Lente Divergente) que tende a colimar o feixe e consequentemente aumentar a quantidade de luz que chega no fotodetector (FD), e assim o sinal de transmitância normalizada é máximo. Quando a amostra está muito próxima do foco ( $z = 0$ ) é análogo a uma lente fina colocada no foco de uma outra lente, e desta forma a mudança provocada no feixe do laser é mínima. Com a amostra depois do foco (Fig. 4.2c) a lente divergente tende a aumentar a difração do feixe, gerando uma diminuição na quantidade de luz que chega ao fotodetector, e consequentemente a transmitância normalizada será mínima. E finalmente quando a amostra está novamente muito distante do foco ( $z > 0$ ) a transmitância normalizada retorna ao valor linear ( $T(z) = 1$ ). A não linearidade positiva ( $n_2 > 0$ ) resulta no efeito oposto, isto é, a curva

de transmitância normalizada apresenta um perfil de vale pico. É importante relatar que o sinal da não linearidade do meio é obtido a partir da assinatura "Z-Scan".



**Figura 4.2** Efeito de uma lente divergente na técnica de Z-Scan para o caso  $n_2 < 0$ . a) quando a amostra está longe do foco a não linearidade é desprezível. b) quando a amostra está antes do foco ( $z < 0$ ) o feixe tende a colimar. c) quando a amostra está após o foco ( $z > 0$ ) o feixe tende a divergir. d) Curva teórica da transmitância normalizada  $T(z)$  em função da posição da amostra  $z$ , obtida a partir da eq. (4.25) para  $\Delta\phi_0 < 0$ , fornece uma configuração pico vale.

### 4.3 Fundamentos teóricos da técnica de Z-Scan

A partir da geometria dada pela Figura (4.1), analisaremos os dados de varredura-Z para não linearidade cúbica, onde o índice de refração total é escrito da forma:  $n(I) = n_0 + n_2 I$ . Vamos considerar um feixe Gaussiano de ordem zero ( $TEM_{00}$ ) viajando na direção  $+z$ . Assim podemos escrever o campo elétrico da forma:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[ -\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} - i\phi(z, t) \right] \quad (4.1)$$



na qual

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 \right] \quad (4.2)$$

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{z_0}{z} \right)^2 \right] \quad (4.3)$$

onde  $\omega(z)$  é o raio do feixe,  $R(z)$  é o raio de curvatura da frente de onda,  $z_0 = k\omega_0^2/2$  é o comprimento de difração ou parâmetro de Rayleigh do feixe,  $k = 2\pi/\lambda$  é o vetor de onda,  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser no vácuo,  $\omega_0$  é o raio mínimo do feixe e  $E_0(t)$  é a intensidade do campo elétrico no foco. De acordo com a amplitude do campo elétrico da eq. (4.1), podemos calcular a intensidade da onda Gaussiana, e assim obtermos:

$$I(z, r, t) = I_0(t) \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} \exp \left[ -\frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right] \quad (4.4)$$

onde  $I_0$  é a intensidade no foco ( $z = r = 0$ ).

Vamos supor que uma amostra de espessura  $L$  suficientemente pequena, na qual as variações do raio  $\omega(z)$  devido à difração ou refração não linear possam ser desprezadas, quando o feixe se propaga dentro da amostra. Deste modo, o meio é considerado fino, isto é,  $L < z_0$ . Esta suposição simplifica consideravelmente o problema e com isto a amplitude  $\sqrt{I}$  e a fase  $\phi$  do campo elétrico como função de  $z'$ , são governadas na SVEA (Slowly Varying Envelope Approximation) [Mansoor Sheik-Bahae, 1990] por duas equações escritas na forma

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (4.5)$$

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (4.6)$$

onde  $\alpha(I)$  ( $m^{-1}$ ) é o coeficiente de absorção do meio, que em geral inclui os termos de absorção linear e não linear, ou seja,  $\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I$ , na qual  $\alpha_2$  ( $m/W$ ) é o coeficiente de absorção não linear e  $z'$  é a coordenada no interior da amostra, e portanto é diferente da posição  $z$  da amostra.

Se substituirmos  $\alpha(I)$  na eq. (4.5), obtemos uma equação diferencial de primeira ordem não linear da forma

$$\frac{dI}{dz'} + \alpha_0 I = -\alpha_2 I^2 \quad (4.7)$$

Resolvendo esta expressão <sup>1</sup>, como mostra o apêndice A, obtemos a intensidade dentro da amostra e a variação da fase da onda, após ter interagido com o meio material:

$$I(z', t) = \frac{I_0(t) \exp(-\alpha_0 z')}{1 + \alpha_2 I_0(t) L_{ef}(z')}, \quad (4.8)$$

$$\Delta\phi(z' = L, t) = \frac{kn_2}{\alpha_2} \ln [1 + \alpha_2 I_0(t) L_{ef}(L)] \quad (4.9)$$

onde  $I_0$  representa a intensidade do feixe incidente na amostra ( $z' = 0$ ),  $L_{ef}$  é o comprimento efetivo da amostra e  $L$  é o comprimento da amostra.

A variação de fase do feixe, considerando a intensidade incidente dada pela eq. (4.4), pode ser escrita na forma:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (4.10)$$

com

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\phi_0(t)}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \quad (4.11)$$

e

$$\Delta\phi_0(t) = k\Delta n_0(t) L_{ef}(L) \quad (4.12)$$

onde  $\Delta n_0(t) = n_2 I_0(t)$ , sendo  $I_0(t)$  e  $\Delta\phi_0(t)$  a intensidade do feixe e a variação de fase, respectivamente, quando a amostra está no foco ( $z = 0$ ).

Partindo da eq. (4.5) e supondo que os efeitos de absorção não linear são desprezíveis, ou seja,  $\alpha_0 \gg \alpha_2 I$ , podemos escrever o campo elétrico complexo na saída  $E_s$ , com uma distorção de fase não linear, da forma:

---

<sup>1</sup>Obter soluções para equações diferenciais não lineares é difícil porém existem algumas equações que mesmo sendo não lineares, podem ser transformadas em equações lineares. Portanto, a eq. (4.7) é uma expressão não linear redutível a linear [Dennis G. Zill, 2001]

$$E_s(z, r, t) = E_i(z, r, t) e^{-\alpha_0 L/2} e^{i\Delta\phi(z, r, t)} \quad (4.13)$$

onde  $E_i$  é o campo elétrico incidente, que pode ser definido, supondo que a amostra esteja na região do parâmetro de Rayleigh ( $z_0$ ), assim [Silva, 2004]

$$E_i(z \approx 0, r, t) = E_0(t) \exp\left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)}\right] \quad (4.14)$$

Entretanto, para calcularmos o campo elétrico que incide sobre a íris, utilizaremos o método de decomposição Gaussiana [D. Weaire and Smith, 1979], na qual decomparamos o campo elétrico complexo no plano de saída da amostra em uma soma de feixes Gaussianos, através de uma expansão em série de Taylor do termo, que contém a variação de fase não linear, eq. (4.13). Desta forma temos:

$$e^{i\Delta\phi(z, r, t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} e^{-2mr^2/\omega^2(z)} \quad (4.15)$$

Substituindo as eqs. (4.14) e (4.15) na eq. (4.13), temos

$$E_s(z, r, t) = E_0(t) e^{-\alpha_0 L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} e^{-r^2/\omega_{m0}^2(z)} \quad (4.16)$$

na qual

$$\omega_{m0}^2(z) = \frac{\omega^2(z)}{2m+1} \quad (4.17)$$

A eq. (4.16) mostra que o campo elétrico que sai da amostra é agora uma soma infinita de feixes Gaussianos, onde cada feixe pode propaga-se desde à amostra até a íris. Segundo Zílio "a propagação de um feixe Gaussiano não segue as leis da óptica geométrica, mas sim da óptica ondulatória, onde o fenômeno de difração é importante "[Zílio, 2009]. Portanto, para caracterizarmos cada feixe gaussiano devemos determinar como  $\omega(z)$  e  $R(z)$  variam conforme a onda se propaga. Isto pode ser feito através da *Matriz ABCD* [Tkachenko, 2006], que pode ser visto no apêndice B. Assim, podemos recombinar os feixes para obtermos o campo resultante na abertura(íris), dado por

$$E_a(z, r, t) = E_0(t) e^{-\alpha_0 L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{\omega_{m0}}{\omega_m} \exp \left[ -\frac{r^2}{\omega_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m \right] \quad (4.18)$$

Então, definindo  $g = 1 + d/R(z)$ , onde  $d$  é a distância da amostra até a íris, temos que

$$d_m = k \frac{\omega_{m0}^2}{2} \quad (4.19)$$

$$\omega_m^2 = \omega_{m0}^2 \left[ g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right] \quad (4.20)$$

$$R_m = d \left[ 1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1} \quad (4.21)$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left( \frac{d}{d_m g} \right) \quad (4.22)$$

onde  $R$  e  $\omega_{m0}$  estão relacionados ao feixe que sai da amostra e,  $R_m$  e  $\omega_m$  ao feixe que atinge a íris, localizada a uma distância  $d$  da amostra. E  $\theta_m$  é a medida do espalhamento angular do feixe próximo ao fotodetector sinal.

Assim, a transmitância normalizada pode ser calculada através da seguinte expressão:

$$T(z, \Delta\phi_0) = \frac{|E_a(z, r=0, \Delta\phi_0)|^2}{|E_a(z, r=0, \Delta\phi_0=0)|^2} \quad (4.23)$$

onde no limite de pequenas variações de fases não lineares ( $\Delta\phi_0 \ll 1$ ), somente os dois primeiros termos da eq. (4.18) são necessários. Seguindo tal simplificação e fazendo algumas manipulações algébricas, obtemos:

$$T(z, \Delta\phi_0) = \frac{\left| \left( g + i \frac{d}{d_0} \right)^{-1} + i\Delta\phi_0(z, t) \left( g + i \frac{d}{d_1} \right)^{-1} \right|^2}{\left| \left( g + i \frac{d}{d_0} \right)^{-1} \right|^2} \quad (4.24)$$

Substituindo a eq. (4.11) na eq. (4.24) e fazendo  $x = z/z_0$ , para a condição de campo distante ( $d \gg z_0$ ), obtemos:

$$T(z, \Delta\phi_0) \simeq 1 + \frac{4\Delta\phi_0(t)x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (4.25)$$

Esta equação deixa claro que um meio não linear, ao modificar a fase  $\Delta\phi_0(t)$  da onda incidente, gera variações na transmitância  $T(z, \Delta\phi_0)$  do feixe no campo distante, que podem ser medidas pelo fotodetector, localizado atrás da íris.

O pico e o vale, ou seja, o ponto de máximo e mínimo da função da transmitância de varredura-Z, podem ser obtidos resolvendo a equação  $dT(z, \Delta\phi_0)/dz = 0$ . A solução desta equação é:

$$x_{p,v} \simeq \pm 0,858 \quad (4.26)$$

Assim, podemos escrever a separação entre pico e vale da forma

$$\Delta Z_{p-v} \simeq 1,7z_0 \quad (4.27)$$

Desta forma, podemos definir a grandeza  $\Delta T_{p-v} = T_p - T_v$  que é facilmente medida num experimento de Z-scan. Portanto, a variação da transmitância pico vale é

$$\Delta T_{p-v} = \frac{8\Delta\phi_0 |x_{p,v}|}{(x_{p,v}^2 + 9)(x_{p,v}^2 + 1)} \quad (4.28)$$

ou

$$\Delta T_{p-v} \simeq 0,406 |\Delta\phi_0| \quad (4.29)$$

A eq. (4.29) depende linearmente de  $|\Delta\phi_0|$  e só é válida no limite de pequenas distorções de fases e para ( $S \simeq 0$ ). porém, para vários tamanhos de íris ( $S$ ), a variação da transmitância pico vale é uma equação mais geral que pode ser escrita da forma

$$\Delta T_{p-v} \simeq 0,406 (1 - S)^{0,25} |\Delta\phi_0| \quad \text{para} \quad |\Delta\phi_0| \leq \pi \quad (4.30)$$

onde  $S$  é a transmitância linear da íris, definido como  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/\omega_a^2)$ ,  $r_a$  é o raio de abertura da íris e  $\omega_a$  é o raio do feixe na abertura (íris). O tamanho da íris  $S$  é um parâmetro importante, pois quanto maior a abertura da íris menor a variação da transmitância, isto é, a sensibilidade refrativa. Portanto, para uma grande abertura da íris ou sem a íris ( $S = 1$ ), os efeitos não lineares refrativos se tornam insensíveis, porém a técnica de varredura-Z ainda permite determinar a absorção não linear ( $\alpha_2$ ) [M. Sheik-Bahae and Stryland, 1989].

Substituindo a eq. (4.12) na eq. (4.30) obtemos  $n_2$  para o feixe do laser no regime CW (*Continuous Wave*), ou seja, no estado estacionário:

$$n_2 = \frac{\lambda \Delta T_{p-v}}{0,406 (1 - S)^{0,25} 2\pi I_0 L_{ef}} \quad (4.31)$$

porém para um laser pulsado com perfil temporal Gaussiano, supondo que a não linearidade tem resposta instantânea em relação à duração do pulso do laser, na qual  $\langle \Delta n_0(t) \rangle = \Delta n_0 / \sqrt{2}$  [Mansoor Sheik-Bahae, 1990], obtemos o índice de refração não linear, dado por

$$n_2 = \frac{\sqrt{2} \lambda \Delta T_{p-v}}{0,406 (1 - S)^{0,25} 2\pi I_0 L_{ef}} \quad (4.32)$$

A partir desta equação acima, para  $I_0(t) = 2P_0(t)/\pi\omega_0^2$ , onde  $P_0$  é a potência do feixe do laser que incide na amostra, Podemos calcular o índice de refração não linear com uma precisão de  $\pm 3\%$  [M. Sheik-Bahae and Stryland, 1989]. A eq. (4.32) foi obtida para uma não linearidade cúbica  $\chi^{(3)}$ , entretanto, uma análise similar pode ser realizada para não linearidades de ordem maiores.

#### 4.4 Formalismo do modelo de lente térmica

A primeira observação do efeito óptico não linear de lente térmica foi realizada por Gordon et al. [J. P. Gordon, 1965]. O modelo de lente térmica (MLT), que antecede a técnica de Z-scan, pode ser usado para interpretar os experimentos de Z-scan [Carter and Harris, 1984]. Neste modelo, um feixe Gaussiano  $TEM_{00}$  incide sobre uma amostra fracamente absorvente, onde a energia absorvida pela amostra é imediatamente convertida em calor. A contínua transferência de calor para a amostra resulta na formação de uma distribuição radial de temperatura na forma Gaussiana. Portanto, a temperatura máxima está localizada no centro do feixe ( $r = 0$ , onde  $r$  é a distância radial a partir do eixo do feixe). A origem do efeito óptico não linear térmico está na dependência do índice de refração com a temperatura. Assim, o índice de refração do meio pode ser escrito da forma [Boyd, 2003]:

$$n(r,t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r,t) \quad (4.33)$$

onde  $dn/dT$  é o coeficiente termo-óptico e  $\Delta T$  é a variação da temperatura induzida pelo laser na amostra. Geralmente, a variação na temperatura  $\Delta T(r,t)$  obedece a equação de transporte de calor, dada por

$$\rho C_p \frac{\partial \Delta T(r,t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \Delta T(r,t) = \alpha_0 I(r,t) \quad (4.34)$$

onde  $\rho$  ( $g/cm^3$ ) é a densidade volumétrica da amostra,  $C_p$  ( $J/g \cdot K$ ) é o calor específico a pressão constante, e  $\kappa$  ( $W/cm \cdot K$ ) é a condutividade térmica da amostra. Na Equação (4.34), o termo  $\kappa \nabla^2 \Delta T(r,t)$  descreve o processo de difusão de calor e o termo do lado direito representa a fonte da energia térmica do meio.

O efeito óptico não linear de origem térmica é um processo não local no espaço e no tempo, como mostra a Eq. (4.33), diferentemente, o efeito eletrônico é de natureza local, isto é, o índice de refração ( $n(I) = n_0 + n_2 I$ ) em um dado ponto da amostra depende somente da intensidade da luz neste ponto [Boyd, 2003, D. Soga, 2007, F. L. S. Cuppo and Gómez, 2002].

Os efeitos térmicos em óptica não linear são diferentes para radiações de *continuous wave* (cw) e pulsada. Para o caso de um laser cw, considerando a condição de estado estacionário, o índice de refração não linear térmico pode ser escrito da forma [Boyd, 2003]:

$$n_2^{MLT} = \left( \frac{dn}{dT} \right) \frac{\alpha_0 \omega_0^2}{\kappa} \quad (4.35)$$

O índice de refração não linear térmico  $n_2^{MLT}$ , dado pela equação acima, não depende das propriedades intrínsecas do material. A contribuição óptica não linear de origem térmica  $n_2^{MLT}$  pode ser até dez ordens de grandeza maior que a de origem eletrônica  $n_2$ , como indica a Tab. (2.2).

A transmitância normalizada dependendo somente da posição da amostra em um experimento de Z-scan, considerando uma difusão radial de calor e a aproximação parabólica do campo de temperatura, pode ser escrita como [Carter and Harris, 1984]:

$$T^{MLT}(z) = \frac{I(z, t=0) - I(z, t=\infty)}{I(z, t=\infty)}$$

$$T^{MLT}(z) = \theta \frac{2x}{1+x^2} + \theta^2 \frac{1}{1+x^2} \quad (4.36)$$

onde  $x = z/z_0$  e  $\theta$  é a variação de fase não linear, isto é, a diferença de fase entre o centro e a borda do feixe. A variação de fase não linear induzida termicamente na amostra é dada por:

$$\theta = \left( -\frac{dn}{dT} \right) \frac{\alpha_0 LP}{\lambda \kappa} \quad (4.37)$$

onde  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear,  $\lambda$  e  $P$  são, respectivamente, o comprimento de onda e a potência do feixe Gaussiano que incide sobre a amostra. A expressão da transmitância normalizada dependente do tempo para o campo distante, no modelo de lente térmica com aproximação parabólica, é [Carter and Harris, 1984]:

$$T^{MLT}(z, t) = \frac{I(z, t)}{I(z, t = 0)}$$

$$T^{MLT}(z, t) = \frac{1}{1 + \left( \frac{\theta}{1+t_c/2t} \right) \frac{2x}{1+x^2} + \left( \frac{\theta}{1+t_c/2t} \right)^2 \frac{1}{1+x^2}} \quad (4.38)$$

onde  $t_c$  é o tempo de relaxação característico (também chamado de tempo de difusão térmico). O parâmetro  $t_c$  é o tempo necessário para a formação da lente térmica e pode ser escrito da forma:

$$t_c(z) = \frac{\rho C_p}{4\kappa} \omega^2(z) \quad (4.39)$$

onde  $\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1+z^2}$  é o raio do feixe na posição  $z$ . Os fenômenos ópticos não lineares de polarização eletrônica e de efeito térmico têm, geralmente, um tempo de resposta da ordem de  $10^{-15}$  e  $10^{-3}$  s, respectivamente. Isto significa que, se investigarmos um sistema na escala de tempo de femtosegundos, o índice de refração não linear  $n_2$  tem origem eletrônica e no regime de tempo de milissegundos,  $n_2^{MLT}$  tem origem térmica.

Para uma distorção de fase não linear muito pequena  $\theta \ll 1$ , o segundo termo no denominador da Equação (4.38) pode ser desprezado, e a transmitância é reescrita como:

$$T^{MLT}(z, t) \simeq \frac{1}{1 + \left( \frac{\theta}{1+t_c/2t} \right) \frac{2x}{1+x^2}} \quad (4.40)$$



Esta equação mostra a transmitância  $T^{MLT}(z, t)$  como uma função da posição  $z$  da amostra e do tempo  $t$ . Para  $t \gg t_c$ , o gradiente de temperatura atinge o estado estacionário, e a transmitância normalizada torna-se

$$T^{MLT}(z) \simeq \frac{1}{1 + \theta \frac{2x}{1+x^2}} \quad (4.41)$$

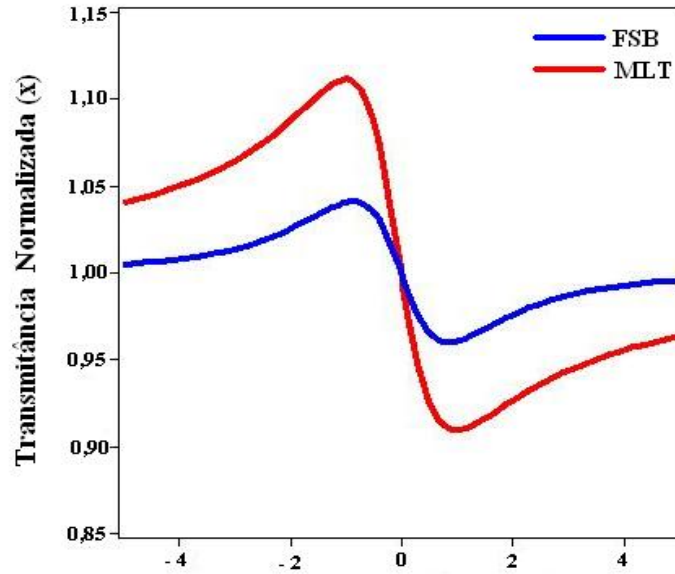
A equação acima é geralmente usada para fazer os ajustes teóricos de varredura-Z. As posições do pico e do vale da curva de Z-scan podem ser obtidas derivando a Equação (4.41) em relação a  $x$ . Desta forma, encontramos o máximo e o mínimo da função ( $x_{p,v} \simeq \pm 1$ ). A distância entre o pico e o vale  $\Delta z_{p-v}^{MLT}$  pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta z_{p-v}^{MLT} \simeq 2z_0 \quad (4.42)$$

Substituindo o valor de  $x_{p,v}$  na equação  $\Delta T_{p-v}^{MLT} = T_p - T_v$  e considerando a aproximação  $\theta \ll 1$ , obtemos a variação da transmitância do pico vale. Matematicamente temos:

$$\Delta T_{p-v}^{MLT} \simeq 2|\theta| \quad (4.43)$$

Carter e Harris [Carter and Harris, 1984] mostraram que para um pequeno tempo de exposição da amostra ao feixe do laser, com pequena deformação da frente de onda que a atravessa, o perfil gaussiano do feixe pode ser aproximado por uma parábola. No entanto, Para um tempo mais longo de exposição, começam a surgir aberrações na frente de onda e deve-se utilizar o modelo aberrante. Portanto, a escolha do modelo de lente térmica com aproximação parabólica é devido à similaridade deste modelo com o formalismo de Sheik-Bahae. A Figura (4.3) mostra uma notável semelhança entre as curvas de Z-scan obtidas pelo formalismo de Sheik-Bahae (FSB), Equação (4.25), e pelo modelo de lente térmica (MLT), Equação (4.41) [F. L. S. Cuppo and Gómez, 2002].



**Figura 4.3** Curvas teóricas de Z-scan obtidas pelo formalismo de Sheik-Bahae(FSB), Eq. (4.25) para  $\Delta\phi_0 = -0,2$ , e pelo modelo de lente térmica(MLT), Eq. (4.41) para  $\theta = 0,1$ . Estas curvas de Z-scan são típicas de um meio não linear negativo (lente divergente).

Na grande maioria dos líquidos, o aquecimento provocado pela absorção de luz produz uma diminuição da densidade na região. Deste modo, podemos dizer que o índice de refração diminui com o aumento da temperatura. Portanto,  $dn/dT$  será negativo e a lente formada provocará uma divergência no feixe de luz.

As distâncias, entre o pico e o vale, obtidas teoricamente, pelo formalismo de Sheik-Bahae ( $\Delta z_{p-v} \simeq 1,7z_0$ , Eq. (4.27)) e pelo modelo de lente térmica ( $\Delta z_{p-v}^{MLT} \simeq 2z_0$ , Eq. (4.42)), são aproximadamente iguais. No entanto, há uma discrepância significativa na variação da transmissão pico vale  $\Delta T_{p-v}$  entre o FSB ( $\Delta T_{p-v} \simeq 0,406|\Delta\phi_0|$ , Eq. (4.29)) e o MLT ( $\Delta T_{p-v}^{MLT} \simeq 2|\theta|$ , Eq. (4.43)). Segundo Cuppo et al. [F. L. S. Cuppo and Gómez, 2002], a discrepância é esperada, porque o perfil do índice de refração é diferente nos dois casos e a aproximação feita para obter a intensidade no campo distante no modelo de lente térmica, provavelmente, também contribuiu para esta discrepância.

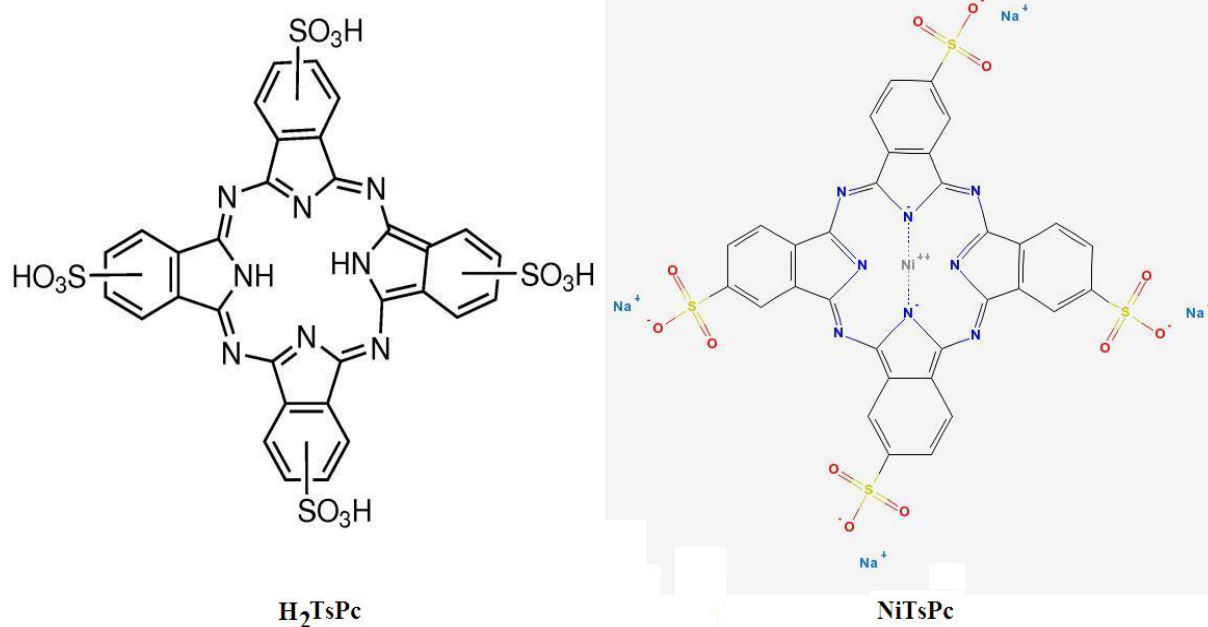
Dependendo do tempo de escala do experimento, o *efeito Soret* pode contribuir para a resposta não linear. O efeito Soret é caracterizado por um gradiente de concentração induzido por um gradiente de temperatura presente em um meio. Em uma solução, o índice de refração depende da concentração do soluto, e portanto o gradiente de matéria gera uma lente Soret ("lente de matéria"). Geralmente, o tempo característico de difusão de massa é da ordem de segundos (s) [S. Alves, 2003].



## Resultados e discussão

### 5.1 Materiais e Métodos

As moléculas de ftalocianina tetrassulfonatada de base livre ( $H_2TsPc$ ) e de níquel (NiTsPc) analisadas neste trabalho, cujas estruturas são mostradas na Figura (5.1), foram compradas da Sigma-Aldrich e utilizadas sem purificação.



**Figura 5.1** Estruturas das macromoléculas de ftalocianina tetrassulfonatada de base livre ( $H_2TsPc$ ) e de níquel (NiTsPc).

A estrutura de uma macromolécula de  $H_2TsPc$  apresenta dois átomos de hidrogênio no centro da cavidade do anel. Já a macromolécula de NiTsPc apresenta um átomo central de níquel. É importante relatar que estas duas macromoléculas possuem quatro grupos sulfônicos ( $SO_3^-$ ) substituídos nos anéis benzênicos, para possibilitar a solubilidade destes compostos em água e álcool. Estes grupos sulfônicos também são responsáveis pelo caráter aniônico destas moléculas em solução aquosa.

### 5.1.1 Solventes

Os compostos de ftalocianina foram diluídos em soluções com diferentes valores de pH, a uma concentração de 0,5 g/L. Estas soluções tampões foram preparadas utilizando os solventes listados na Tabela (5.1).

**Tabela 5.1** *Solventes usados na preparação das soluções tampões.*

<b>Solvente</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Procedência</b>
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Dinâmica
Ácido clorídrico	HCl	Dinâmica
Carbonato de Sódio	$Na_2CO_3$	Impex
Cloreto de potássio	KCl	Reagen
Fosfato de potássio monobásico	$KH_2PO_4$	Vetec
Fosfato de sódio dibásico	$Na_2HPO_4$	Vetec
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica
Tetraborato de sódio	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Synth

Os solventes da Tabela (5.1) são reagentes analíticos de pureza P.A. e foram utilizados sem prévia purificação. Neste trabalho, foram preparadas soluções tampões com valores de pH no intervalo de 2 a 12 [de Oliveira Meditsch, 1973, Tokio Morita, 2003], como mostra a Tabela (5.2).

**Tabela 5.2** Tabela de soluções tampões (25 °C).

pH	Solvente	Molaridade( $\mu$ ) mol/L	Vol. para 100 ml de solução
2,0	Ácido clorídrico	0,2	17,50
	Cloreto de potássio	0,2	82,50
3,0	Ácido cítrico	0,1	79,45
	Fosfato de potássio monobásico	0,1	20,55
4,0	Ácido cítrico	0,1	61,45
	Fosfato de potássio monobásico	0,1	38,55
5,0	Ácido cítrico	0,1	48,50
	Fosfato de potássio monobásico	0,1	51,50
6,0	Hidróxido de sódio	0,1	10,20
	Fosfato de potássio monobásico	0,1	89,80
7,0	Hidróxido de sódio	0,1	37,20
	Fosfato de potássio monobásico	0,1	62,80
8,0	Hidróxido de sódio	0,1	48,30
	Fosfato de potássio monobásico	0,1	51,70
9,0	Tetraborato de sódio	0,05	86,80
	Fosfato de potássio monobásico	0,05	13,20
10,0	Tetraborato de sódio	0,05	24,60
	Carbonato de Sódio	0,05	75,40
11,0	Hidróxido de sódio	0,1	19,35
	Fosfato de sódio dibásico	0,1	80,65
12,0	Hidróxido de sódio	0,1	46,35
	Fosfato de sódio dibásico	0,1	53,65

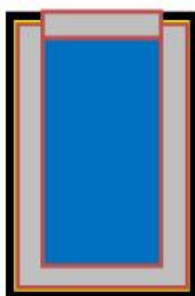
### 5.1.2 Instrumentação

Os espectros de absorção na região do UV-Visível foram obtidos através de um espectrofotômetro HITACHI U-3000. Este aparelho emite radiação eletromagnética no intervalo de comprimentos de onda de 240 a 800 nm. As medidas de absorbância em diferentes valores de pH foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando cubeta de quartzo de 10 mm de caminho óptico. Estas medidas foram realizadas para estudar as propriedades ópticas lineares das soluções de  $H_2TSPc$  e  $NiTsPc$ .

Os parâmetros não lineares foram medidos em regime de *continuous wave* (CW), utilizando os lasers de He-Ne em 632,8 nm e  $Nd : YVO_4$  em 532 nm. O feixe do laser de He-Ne operando a uma baixa potência de 6,6 mW foi focalizado por uma lente convergente de distância focal  $f = 130$  mm, produzindo um raio mínimo de  $\omega_0 = 45 \mu m$ , com um comprimento de Rayleigh de  $Z_0 = 9,5$  mm. Para o laser de  $Nd : YVO_4$ , utilizamos uma potência de 22 mW e uma lente convergente de distância focal  $f = 125$  mm, com raio mínimo de  $40 \mu m$  e comprimento

de Rayleigh de 10,5 mm. Os feixes dos lasers foram modulados por um chopper operando com frequência de 17 Hz. O chopper produz um perfil de intensidade de luz na forma de onda-quadrada, na qual exhibe uma sucessão periódica de estados *on* e *off* de igual duração  $\Delta t$ . Durante o período *on*, a amostra fica exposta à luz e o efeito não linear aparece, e durante o período *off* não há efeito não linear. A posição Z da amostra é fixa durante uma sequência de um estado *on* e *off*. No experimento de Z-scan resolvido no tempo, a largura do pulso do laser usado foi de 30 ms e o passo na varredura foi de  $\Delta Z = 1$  mm, com uma transmitância linear da íris de  $S = 0,4$ .

As amostra são encapsuladas entre lâminas de vidro de  $1,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm}$  com um espaçador de teflon de espessura  $200 \mu\text{m}$ , como ilustra a Fig. (5.2).



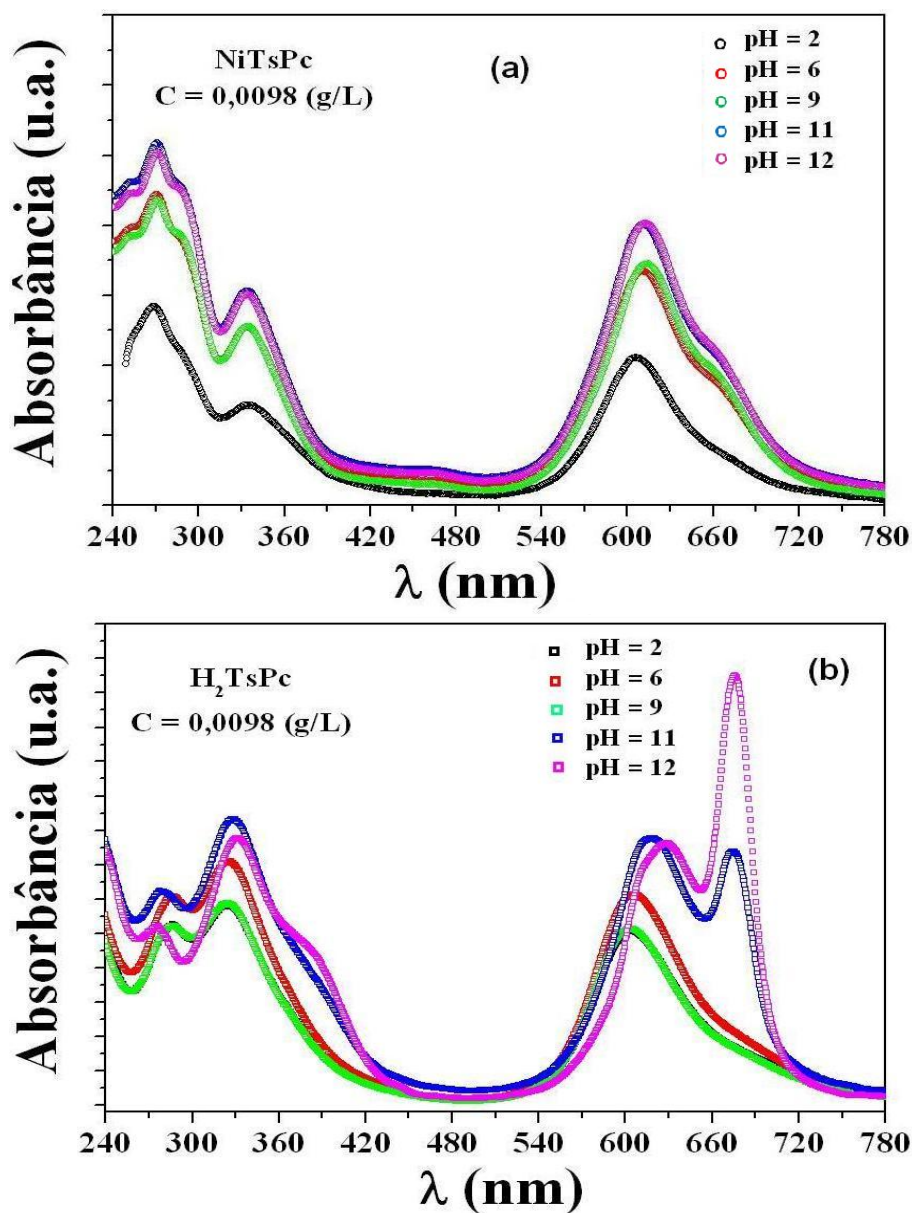
**Figura 5.2** Porta-amostra preenchido com solução de ftalocianina usado nas medidas de Z-scan.

## 5.2 Medidas de absorbância no UV-Visível

Na Figura (5.3) mostra-se os espectros de absorção no UV-Vis das soluções de ftalocianinas de Níquel (Fig. (5.3a)) e de Base livre (Fig. (5.3b)) obtidos no intervalo espectral que vai de 240 a 780 nm. Estes espectros mostram as transições eletrônicas entre os orbitais moleculares HOMO ( $\pi$ ) e LUMO ( $\pi^*$ ) da macromolécula de ftalocianina devido aos dezoito elétrons  $\pi$  deslocalizados no anel macrocíclico, formando um sistema altamente conjugado. Observa-se que não há um aumento linear dos picos com o pH. A variação do pH da solução produz uma mudança mais significativa no espectro da ftalocianina de base livre (Fig. (5.3b)) que na ftalocianina com átomo de níquel central.

Ao se comparar os espectros de absorção das ftalocianinas em soluções obtidos neste trabalho com os mostrados na literatura [M. M. El-Nahass and Darwish, 2004] relacionados à absorção óptica de filmes finos observa-se um comportamento similar. Podemos ver duas bandas de absorção na região do UV-Vis que estão relacionadas às transições eletrônicas diretas entre os estados orbitais moleculares. Segundo a literatura [C. C. Leznoff, 1989, Frank H. Moser, 1963] elas são conhecidas como banda B ou Soret na região entre 300-500 nm e banda Q na região entre 600-800 nm. Estas bandas relacionam-se com as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  permitidas.

No espectro de absorção na região que vai de 240 a 500 nm podemos observar a presença de quatro picos para o espectro da NiTsPc e dois para a ftalocianina de base livre. Já para o intervalo que vai de 500 nm a 750 nm as duas amostras apresentam dois picos que no caso da  $H_2TsPc$  dissolvida em meio básico estão bem definidos.

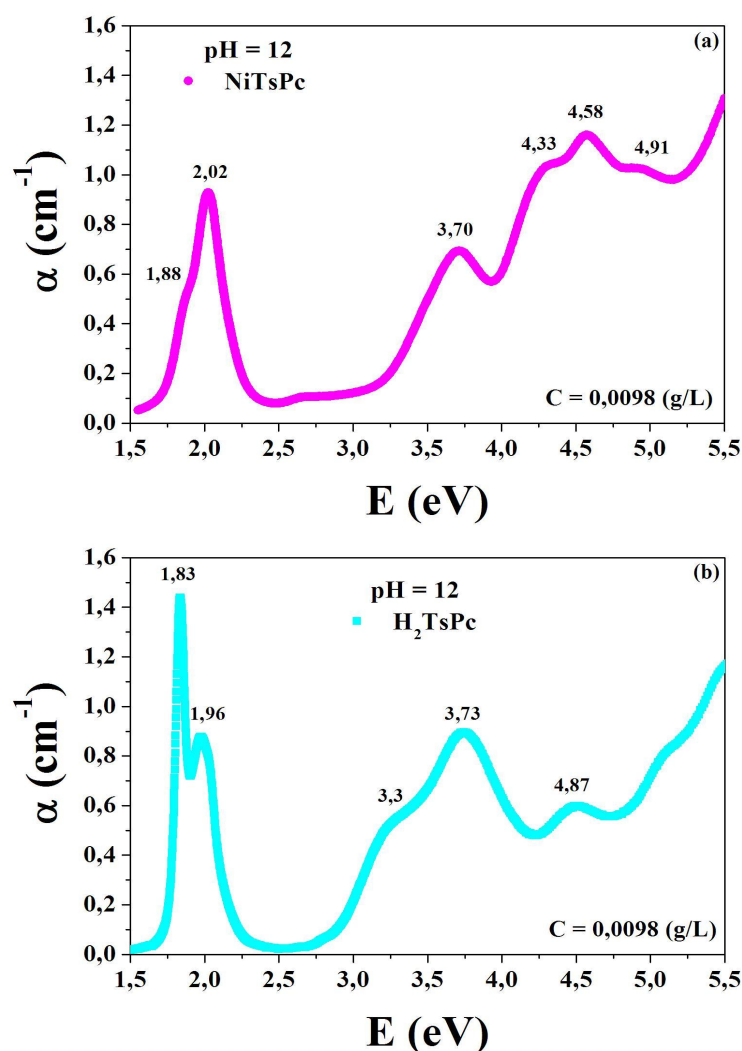


**Figura 5.3** Espectros de absorção das soluções de Ftalocianinas Tetrassulfonatadas de Níquel (a) e Base livre (b) para diferentes pHs.

A distribuição espectral do coeficiente de absorção linear é mostrada na Figura (5.4). Comparando as Figuras (5.4a) e (5.4b) podemos observar que o espectro da ftalocianina metálica (Figura (5.4a)) difere em alguns aspectos da ftalocianina de base livre (Figura (5.4b)) ao mesmo



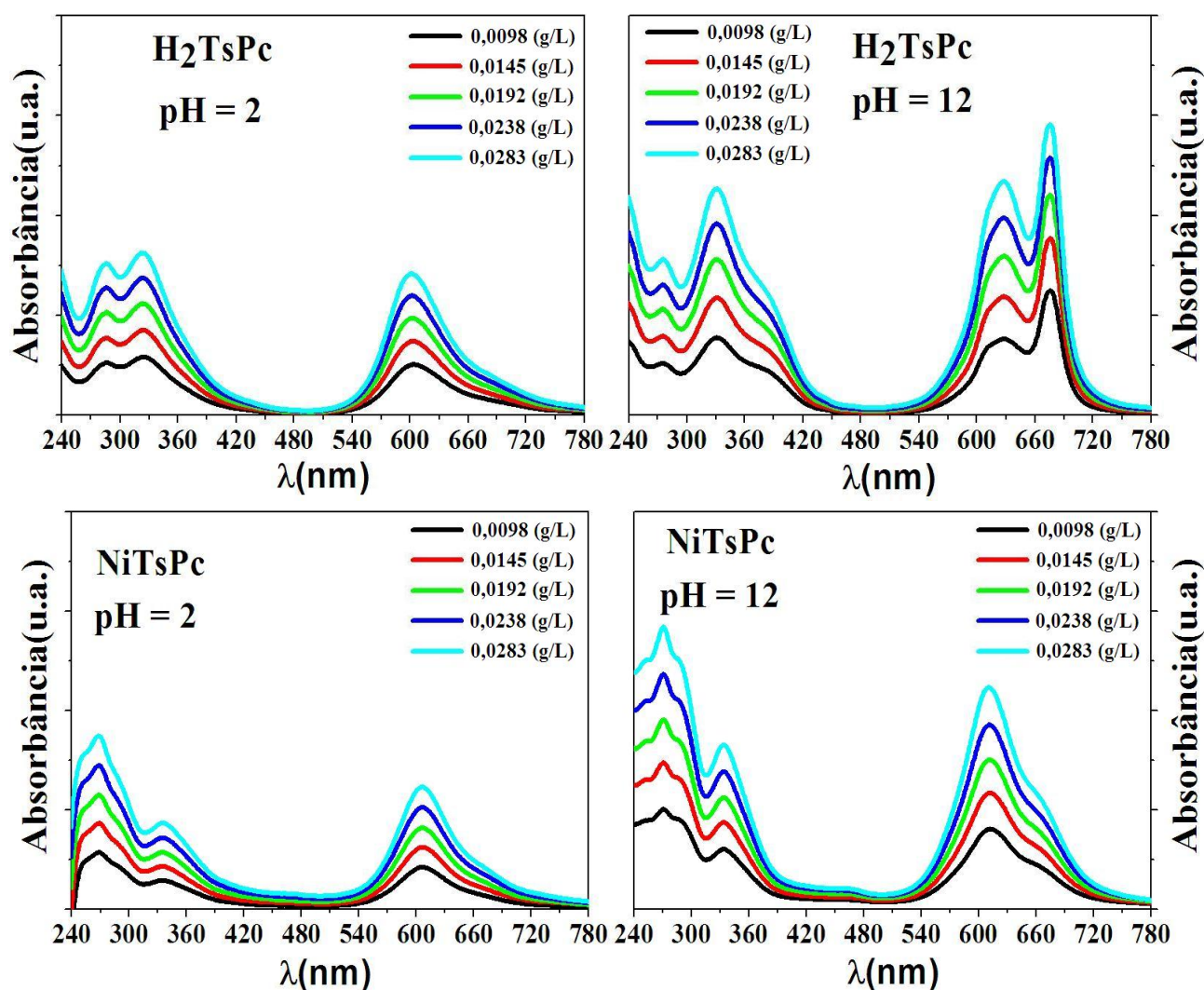
tempo possuem algumas características em comum. Os espectros apresentam duas bandas na região de baixa energia, as quais na medida em que o pH varia de ácido ( $pH = 2$ ) a base ( $pH = 12$ ) apresentam mudanças na largura, intensidade e pequenos deslocamentos. A  $H_2TsPc$  dissolvida em meio básico a partir do  $pH = 9$  observa-se que estes picos estão melhor definidos. A inclusão do metal na molécula de ftalocianina ( $H_2TsPc$ ) possui um efeito que altera parcialmente a intensidade e o espaçamento para alguns valores de energia das principais bandas. A Figura (5.4a) na região de alta energia mostra uma banda em torno de 4,58 eV e dois ombros em 4,33 eV e 4,93 eV. Diversos autores sugerem [Edwards and Gouterman, 1970, Davidson, 1982, M. M. El-Nahass and Darwish, 2004] que estes ombros devem-se a transições  $\pi \rightarrow d$  e  $d \rightarrow \pi^*$ , respectivamente. O orbital d está relacionado ao átomo de níquel, e como o orbital molecular d está parcialmente ocupado, estas transições são observadas.



**Figura 5.4** Distribuição espectral do coeficiente de absorção linear em função da energia para (a) NiTsPc e (b)  $H_2TsPc$ .

A banda em 2.02 eV na Figura (5.4a) foi atribuída a primeira transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  do macrociclo da ftalocianina [M. M. El-Nahass and Darwish, 2004]. A banda em 1,88 eV é considerado como segunda transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

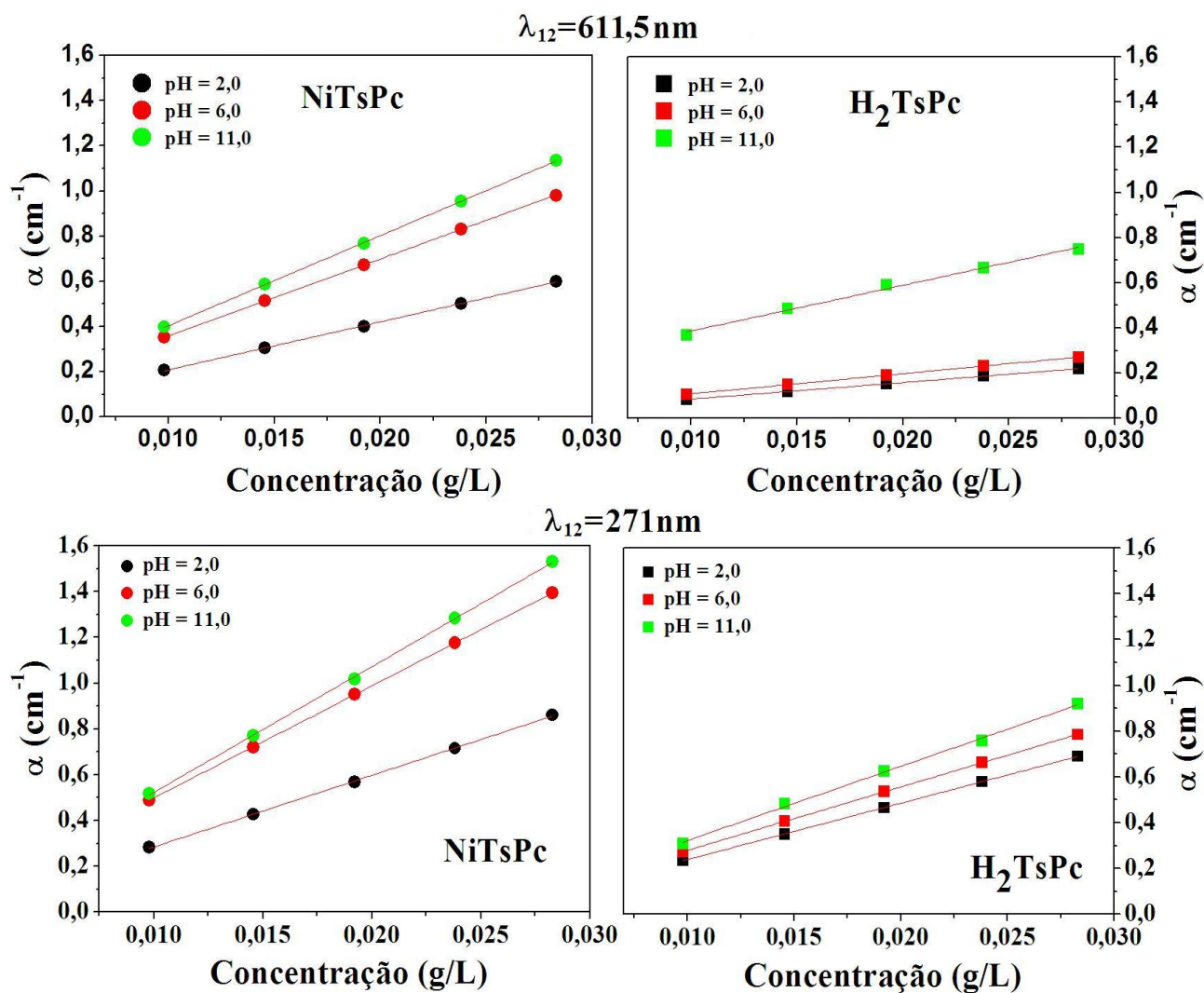
Na Figura (5.5) mostramos somente os espectros de absorção para o  $pH = 2$  e  $pH = 12$  para diferentes concentrações devido ao comportamento que se observou para ambas as ftalocianinas e para todos os pHs. Observa-se que a absorbância aumenta com o aumento da concentração da solução, ou seja, a medida que aumenta a concentração há um aumento na intensidade de luz absorvida.



**Figura 5.5** Espectros de absorção das soluções de  $H_2TsPc$  e  $NiTsPc$  em diferentes concentrações, para os pHs 2 e 12.

Na Figura (5.6) observamos que o coeficiente de absorção linear varia linearmente com a concentração, isto nos indica que se verifica a lei de Beer-Lambert (eq. (3.25)). Realizou-se um ajuste do coeficiente de absorção linear em função da concentração usando a Equação (3.25)

para os comprimentos de onda de 611,5 nm (banda Q) e 271 nm (banda B). É possível observar, na Fig. (5.6), que as diferentes retas não são paralelas, em outras palavras, o coeficiente angular da reta, do qual o coeficiente de absorção molar (coeficiente de extinção molar) é obtido, muda com o pH. O coeficiente de absorção molar está relacionado com a seção de choque de absorção molecular, que caracteriza a área de captura do fóton, a constante de mola e a probabilidade de transição.



**Figura 5.6** Comportamento do coeficiente de absorção linear em função da concentração.

Os resultados apresentados na Tabela (5.3) mostram que quando mudamos as condições do meio mudam também os parâmetros que caracterizam a transição.

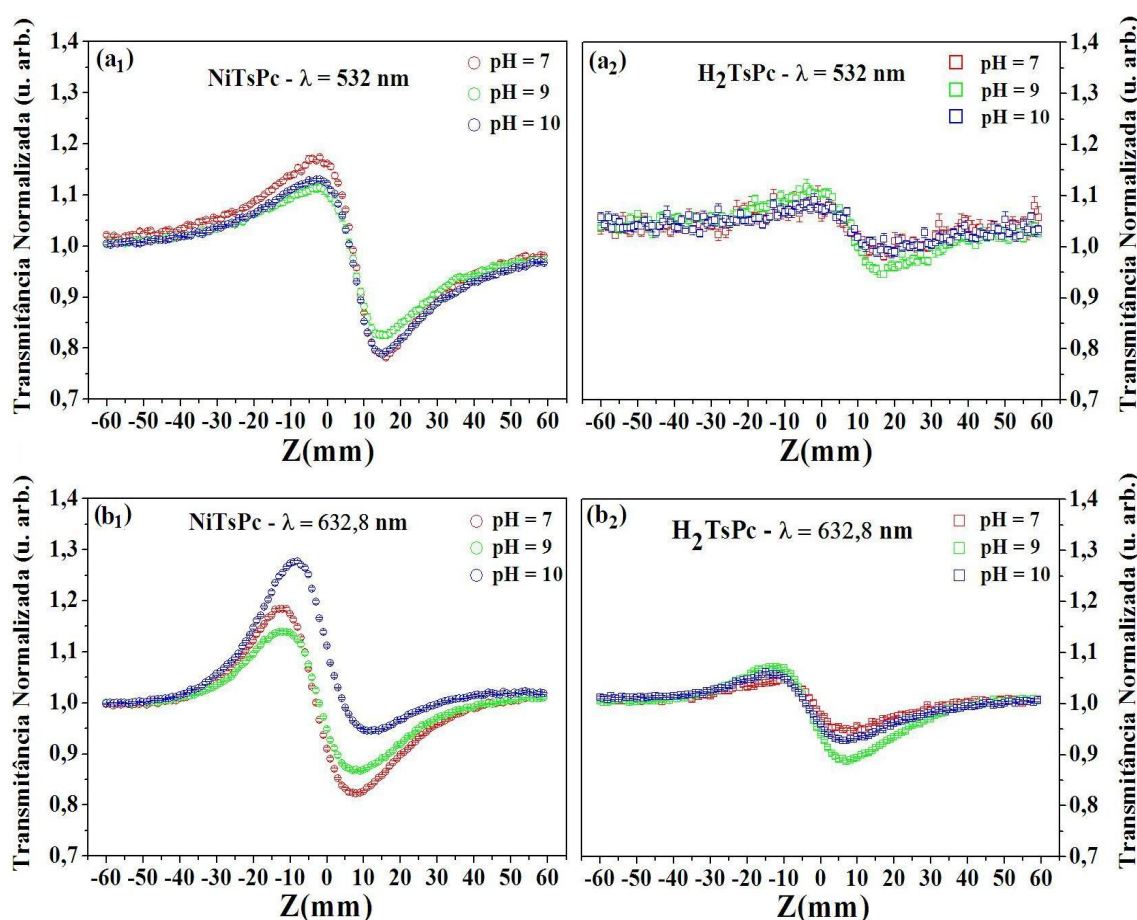
**Tabela 5.3** Parâmetros que caracterizam as transições.

pH	NiTsPc			NiTsPc		
	611,5 nm 0,0098 g/L		2,02 eV	334,5 nm 0,0098 g/L		3,71 eV
	$Abs_{Max}$	$\alpha$	$\epsilon$	$Abs_{Max}$	$\alpha$	$\epsilon$
2	0,206	0,475	$2,13 \times 10^4$	0,144	0,331	$1,56 \times 10^4$
3	0,464	1,068	$3,22 \times 10^4$	0,229	0,528	$2,30 \times 10^4$
4	0,324	0,747	$3,32 \times 10^4$	0,241	0,554	$2,55 \times 10^4$
5	0,336	0,775	$3,38 \times 10^4$	0,255	0,587	$2,63 \times 10^4$
6	0,353	0,813	$3,40 \times 10^4$	0,278	0,639	$2,66 \times 10^4$
7	0,398	0,917	$4,51 \times 10^4$	0,308	0,709	$3,49 \times 10^4$
8	0,338	0,779	$3,21 \times 10^4$	0,26	0,6	$2,47 \times 10^4$
9	0,34	0,783	$3,46 \times 10^4$	0,256	0,59	$2,73 \times 10^4$
10	0,378	0,869	$3,82 \times 10^4$	0,288	0,663	$2,88 \times 10^4$
11	0,398	0,917	$3,98 \times 10^4$	0,3	0,692	$3,04 \times 10^4$
12	0,397	0,915	$3,82 \times 10^4$	0,298	0,686	$2,90 \times 10^4$
pH	$H_2TsPc$			$H_2TsPc$		
	611,5 nm 0,0098 g/L		2,02 eV	334,5 nm 0,0098 g/L		3,71 eV
	$Abs_{Max}$	$\alpha$	$\epsilon$	$Abs_{Max}$	$\alpha$	$\epsilon$
2	0,084	0,193	$0,73 \times 10^4$	0,281	0,646	$2,67 \times 10^4$
3	0,106	0,243	$0,81 \times 10^4$	0,335	0,772	$3,06 \times 10^4$
4	0,103	0,238	$0,85 \times 10^4$	0,328	0,755	$3,06 \times 10^4$
5	0,108	0,25	$0,90 \times 10^4$	0,34	0,783	$3,24 \times 10^4$
6	0,106	0,244	$0,89 \times 10^4$	0,343	0,79	$3,16 \times 10^4$
7	0,092	0,213	$0,80 \times 10^4$	0,307	0,707	$3,15 \times 10^4$
8	0,094	0,216	$0,86 \times 10^4$	0,324	0,747	$3,15 \times 10^4$
9	0,083	0,192	$0,78 \times 10^4$	0,283	0,651	$2,77 \times 10^4$
10	0,119	0,274	$1,20 \times 10^4$	0,337	0,777	$3,57 \times 10^4$
11	0,368	0,848	$2,03 \times 10^4$	0,412	0,949	$3,95 \times 10^4$
12	0,625	1,44	$4,47 \times 10^4$	0,389	0,896	$4,03 \times 10^4$

Em geral, os valores nominais do coeficiente linear mostram uma tendência a aumentar com a concentração de OH. As transições observadas são transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  onde a nuvem eletrônica é mais aberta. É esperado que estes tipos de transições sejam mais afetadas pelas interações com o solvente. No entanto, não está muito clara esta interação uma vez que apenas a concentração de  $OH^-$  e  $H^+$  muda com o pH. Neste caso, o tipo de molécula utilizado não apresenta sítios específicos onde poderia ocorrer especificamente a ligação do próton (sítios com pKa). No entanto, existem sítios com cargas, como os quatro  $SO_3^-$ , onde pode ocorrer interação eletrostática com íons presentes na solução. Neste sentido serão feitos novos experimentos com as moléculas em diferentes solventes.

### 5.3 Medidas de varredura-Z

Nesta seção, estudaremos os efeitos térmicos, através da técnica de z-scan, em amostras de ftalocianinas tetrassulfonatadas de base livre ( $H_2TsPc$ ) e de níquel ( $NiTsPc$ ) em função do pH em dois comprimentos de onda distintos, sendo um deles próximo ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) a um dos picos de absorção das amostras (611, 334 e 271 nm) e o outro ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) na região de mais baixa absorção, como mostra a Fig. (5.3). Na Figura (5.7) apresentamos o comportamento óptico não linear das amostras de ftalocianina para diferentes pHs, onde cada curva representa a média de 10 varreduras. Para o laser de He-Ne em 632,8 nm foi usado uma potência de 6,6 mW, com  $\omega_0 = 45 \mu\text{m}$  e  $Z_0 = 9,5 \text{ mm}$ . No laser de  $Nd : YVO_4$  sintonizado em 532 nm, utilizamos uma potência de 22 mW, com  $\omega_0 = 42 \mu\text{m}$  e  $Z_0 = 10,5 \text{ mm}$ .

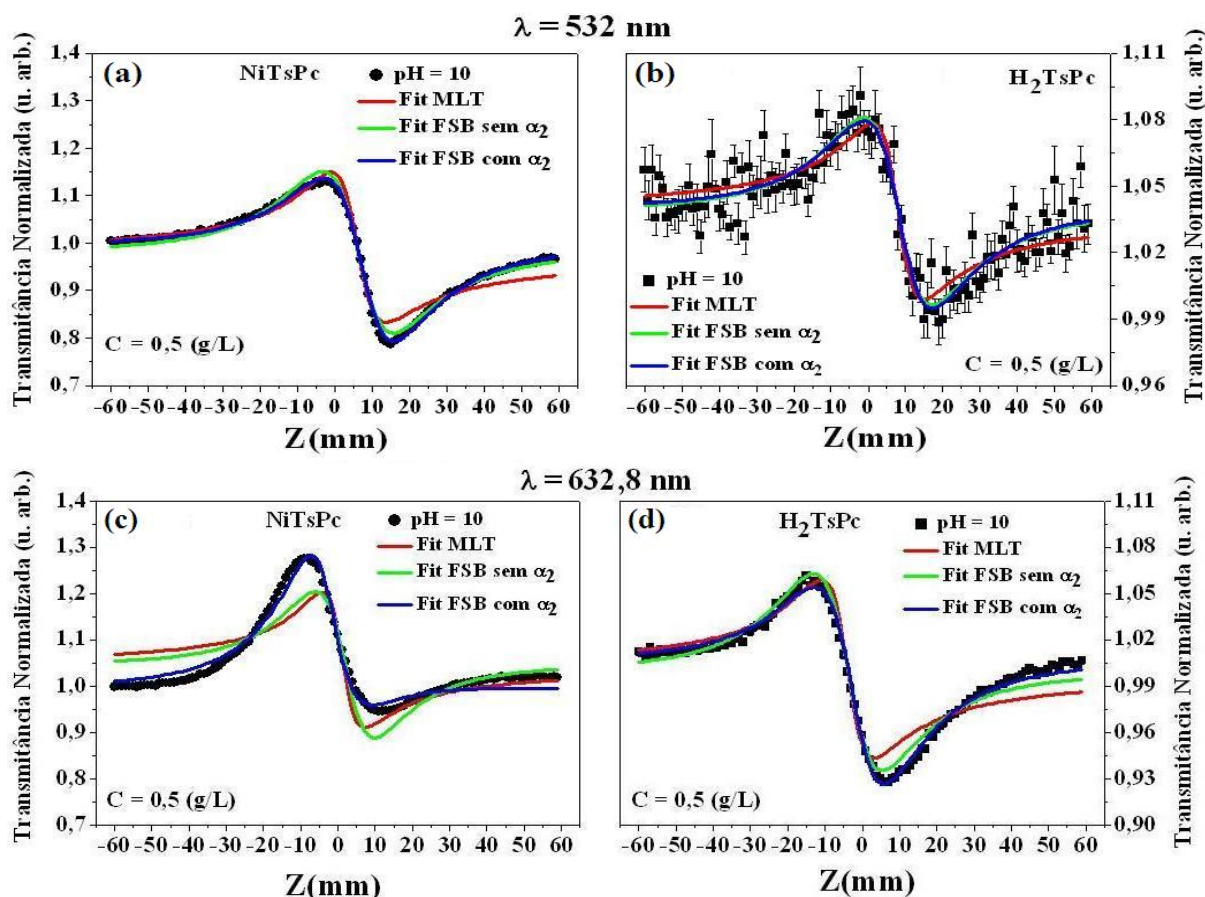


**Figura 5.7** Curvas de varredura-Z de  $NiTsPc$  e  $H_2TsPc$  para pHs 7, 9 e 10 nos comprimentos de onda de 532 e 632,8 nm.

Todas as amostras apresentaram o mesmo comportamento pico vale correspondendo ao comportamento de uma lente divergente. Note que as amostras de  $H_2TsPc$  no comprimento de onda de 532 nm apresentam uma maior dispersão dos valores, enquanto as amostras de  $NiTsPc$  possuem um comportamento similar para ambos os comprimentos de onda, provavelmente,



isso se deve ao melhor ordenamento da molécula devido à presença do átomo de níquel. A resposta óptica não linear da NiTsPc é maior que a da  $H_2TsPc$  para todos os pHs analisados, nos dois comprimentos de onda utilizados, como pode ser visto na Fig.(5.7), para alguns pHs. A Figura (5.8) mostra as curvas de Z-scan ajustadas com o Modelo de Lente Térmica e com o Formalismo de Sheik-Bahae sem e com o coeficiente de absorção não linear.



**Figura 5.8** Curvas de Z-scan ajustadas com o Modelo de Lente Térmica (MLT) e com o Formalismo de Sheik-Bahae (FSB) para  $\alpha_2 = 0$  e para  $\alpha_2 \neq 0$ .

Para a análise das curvas de varredura-Z, utilizamos dois modelos teóricos, o modelo de lente térmica (Capítulo 4, Seção 4.4) e o modelo de Sheik-Bahae (Capítulo 4, Seção 4.3). Como o regime de medidas foi da ordem de ms, o comportamento óptico não linear é de origem térmica [Boyd, 2003], desse modo o primeiro ajuste testado foi de Lente Térmica, entretanto como podemos ver, esse modelo não consegue ajustar perfeitamente as curvas experimentais, em contra partida o modelo de Sheik-Bahae considerando a presença de absorção não linear, conseguiu na maioria dos pHs, ajustar perfeitamente as curvas experimentais. Cuppo et al. [F. L. S. Cuppo and Gómez, 2002], quando estudaram as propriedades não lineares de outros sistemas, Observaram que as curvas experimentais de Z-scan são melhores descritas pelo FSB

que pelo MLT. Dessa forma, usaremos o modelo de Sheik-Bahae, ao invés do modelo de lente Térmica.

Desses ajustes podemos retirar a dependência do coeficiente termo-óptico das ftalocianinas em função do pH. Segundo Cuppo et al. [F. L. S. Cuppo and Gómez, 2002], "a variação de fase não linear nos dois modelos teóricos podem ser escritos em função do índice de refração não linear". Portanto, podemos escrever a variação de fase não linear para o FSB e para o MLT, respectivamente, da forma:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi d}{\lambda} \frac{n_2}{\epsilon c n_0} I_0 \quad (5.1)$$

$$\theta = \frac{\pi\alpha_0\omega_0^2 d}{2\lambda\kappa} \frac{dn}{dT} I_0 \quad (5.2)$$

portanto, igualando as duas equações acima, podemos obter o coeficiente termo-óptico ( $dn/dT$ ).

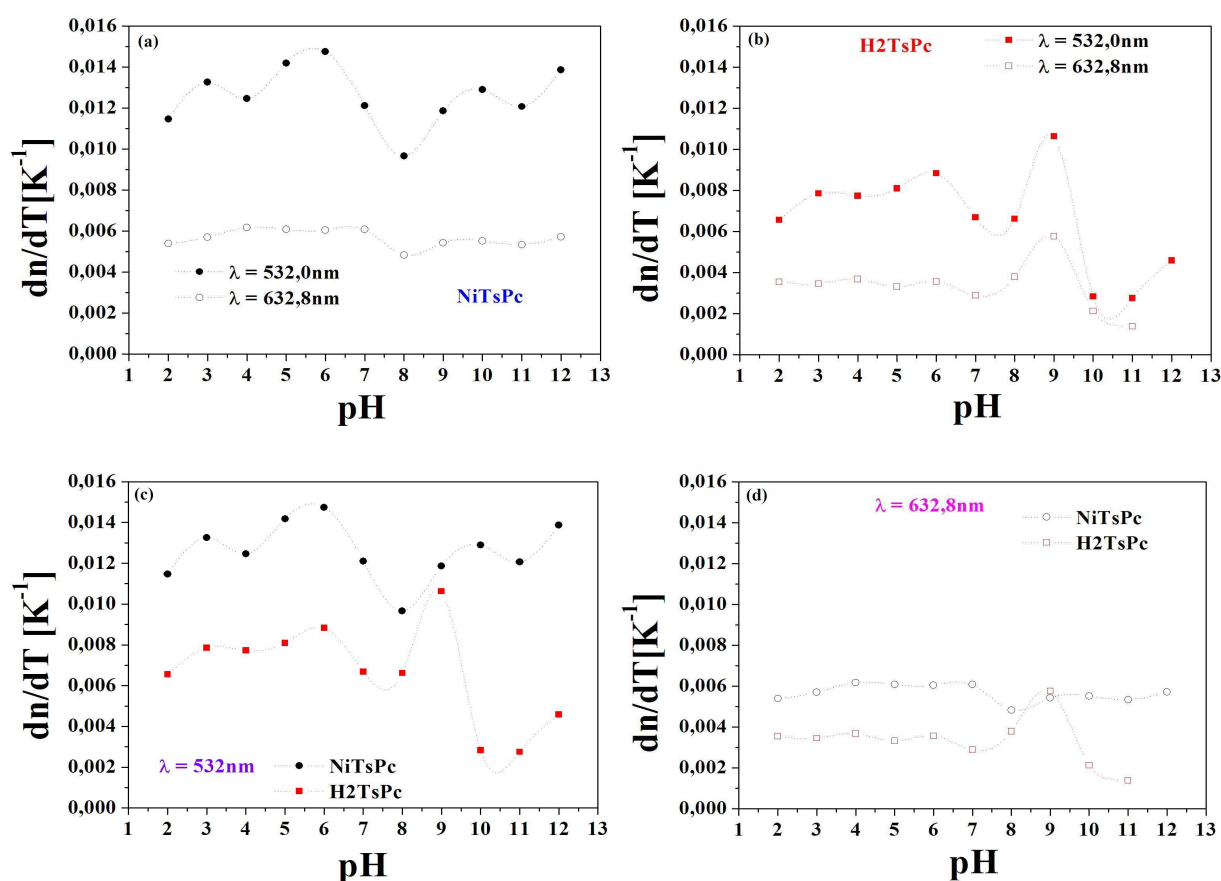


Figura 5.9 Comportamento de  $dn/dT$  da NiTsPc e  $H_2TsPc$  em função do pH para 532 e 632,8 nm.

Na Figura (5.9) podemos observar o comportamento de  $dn/dT$  em função do pH para os dois laser usados para realizar o estudo das propriedades ópticas não lineares destas amostras. Quando usamos o laser sintonizado em 532 nm podemos ver na Figura (5.9b) que não há uma dependência significativa de  $dn/dT$  da  $H_2TsPc$  com o pH no intervalo de 2 a 8, e a partir deste valor observa-se uma variação de  $dn/dT$ . Isto se correlaciona muito bem ao comparar este resultado com o obtido na seção anterior, aonde vimos que o espectro de absorção da ftalocianina de base livre apresenta uma mudança bem significativa na intensidade e na forma de linha para os pHs maiores que 8 (Figura (5.3b)). No entanto, a ftalocianina de níquel (Figura (5.9a)) mostra valores maiores de  $dn/dT$  mais a variação deles em relação a mudança do pH apresenta uma oscilação em torno de  $1,3 \times 10^{-2} K^{-1}$ . Para o laser em 632,8 nm (Figura (5.9d)), a ftalocianina tetrassulfonatada de níquel não apresenta dependência com o pH, porém a  $H_2TsPc$  mostra o mesmo comportamento observado em  $\lambda = 532$  nm. O coeficiente termo-óptico da  $NiTsPc$  é maior que o da ftalocianina de base livre, para os dois comprimentos de onda, como mostra a Fig. (5.9).





## CAPÍTULO 6

# Conclusões

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades ópticas lineares e não lineares das soluções de ftalocianinas tetrassulfonatadas de níquel e base livre em diferentes pHs. Para realizar este trabalho usamos a técnica de espectrofotometria de absorção no UV-Visível para obter os espectros de absorção das soluções e a técnica de Z-Scan para observar a resposta não linear das amostras.

Todas as amostras mostraram que com o aumento na concentração das moléculas de ftalocianinas na solução há um aumento linear da absorbância, ou seja, verifica-se a lei de Beer-Lambert. É possível observar que as diferentes retas não são paralelas, em outras palavras, o coeficiente angular da reta, do qual o coeficiente de absorção molar (coeficiente de extinção molar) é obtido, muda com o pH. O coeficiente de absorção molar está relacionado com a seção transversal de absorção, que caracteriza a área de captura do fóton, a constante de mola e a probabilidade de transição.

Foram observadas na região espectral entre 240-750 nm as bandas de absorção conhecidas na literatura como Banda Q (550 e 700 nm) e na região espectral entre 400 e 200 nm a banda B, para as duas ftalocianinas estudadas. Estas bandas relacionam-se com as transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  permitidas. Resaltamos a presença de quatro bandas para o espectro da NiTsPc e três para a ftalocianina de base livre. Já para o intervalo que vai de 500 nm a 750 nm as duas amostras apresentam duas bandas, mais a  $H_2TsPc$  dissolvida em meio básico (de pH 9 a 12) apresenta uma mudança marcante e bem definido na forma e intensidade espectral.

A distribuição espectral do coeficiente de absorção linear difere em alguns espectros da ftalocianina de base livre, ao mesmo tempo possuem algumas características em comum. A inclusão do metal na molécula de ftalocianina ( $H_2TsPc$ ) possui um efeito que altera parcialmente a intensidade e o espaçamento para alguns valores de energia das principais bandas. Na região de alta energia mostra uma banda em torno de 4,58 eV e dois ombros em 4,33 eV e 4,93 eV, os diversos autores sugerem que estes ombros devem-se as transições  $\pi \rightarrow d$  e  $d \rightarrow \pi^*$ , respectivamente (correspondendo a transferências de elétrons do macrociclo ao metal e do metal ao macrociclo). O orbital d está relacionado ao átomo de níquel, e como o orbital molecular d está parcialmente ocupado, estas transições são observadas.

Para o estudo das propriedades ópticas não lineares destas amostras foram usados dois lasers, um sintonizado em 532 nm (no início da banda Q) e outro em 632,8 nm (perto do máximo da banda Q). Percebe-se que para 532 nm não há uma dependência significativa de  $dn/dT$  da  $H_2TsPc$  com o pH no intervalo de 2 a 8, mais a partir deste valor observa-se uma variação de  $dn/dT$ . Isto se correlaciona muito bem ao comparar este resultado com o obtido dos espectros de absorção, aonde vimos que a ftalocianina de base livre apresenta uma mudança bem significativa na intensidade e na forma de linha para os pHs maiores que 8. No entanto,

a ftalocianina de Níquel mostra valores maiores de  $dn/dT$  mais a variação deles em relação a mudança do pH apresenta uma pequena oscilação em torno de  $-1,3 \times 10^{-2} K^{-1}$ . Para o laser em 632,8 nm a NiTsPc não apresenta dependência com o pH, porém a  $H_2TsPc$  mostra o mesmo comportamento observado em 532 nm. O coeficiente termo-óptico da NiTsPc é maior que o da ftalocianina de base livre, para os dois comprimentos de onda.

Um dos resultados mais interessantes, na  $H_2TsPc$  é o fato de que tanto as propriedades lineares (absorção UV-vis) como as não lineares ( $dn/dT$ ) apresentam mudanças significativas para valores de pH que vão de 9 a 12. É possível que esta mudança esteja relacionada com a dissociação dos prótons presentes no centro do macrociclo. A presença do metal na ftalocianina de Ni e a ausência de prótons reduzem as interações dos nitrogênios com os prótons ou hidroxilas do solvente, o que se traduz em mudanças espectroscópicas muito pequenas.

## APÊNDICE A

### Determinação das Equações (4.8) e (4.9)

A equação que governa a intensidade do feixe dentro da amostra é [Mansoor Sheik-Bahae, 1990]:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (\text{A.1})$$

onde  $z'$  é a coordenada no interior da amostra. substituindo  $\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I$  na eq. (A.1), obtemos uma equação diferencial não linear da forma

$$I' + \alpha_0 I = -\alpha_2 I^2 \quad (\text{A.2})$$

onde  $I' = \frac{dI}{dz'}$ . A equação acima é uma equação diferencial não linear conhecida como equação de Bernoulli [Dennis G. Zill, 2001], e portanto é uma equação diferencial não linear redutível a linear.

Se multiplicarmos os dois membros da equação (A.2) por  $(-1/I^2)$ , e fizermos a substituição  $y = 1/I$  e  $y' = -I'/I^2$ , obtemos uma equação linear de primeira ordem:

$$y' - \alpha_0 y = \alpha_2 \quad (\text{A.3})$$

onde  $y$  depende indiretamente da variável  $z'$ .

Um método para resolvermos a equação (A.3) de uma forma geral é multiplicarmos ambos os membros desta equação por uma função  $M(z') = e^{-\alpha_0 z'}$  (Fator Integrante). Desta forma, obtemos a expressão:

$$e^{-\alpha_0 z'} y' - \alpha_0 e^{-\alpha_0 z'} y = \alpha_2 e^{-\alpha_0 z'} \quad (\text{A.4})$$

ou

$$\frac{d}{dz'} \left[ e^{-\alpha_0 z'} y(z') \right] = \alpha_2 e^{-\alpha_0 z'} \quad (\text{A.5})$$

Integrando a equação (A.5), obtemos

$$y(z') = \frac{-\frac{\alpha_2}{\alpha_0} e^{-\alpha_0 z'} + C}{e^{-\alpha_0 z'}} \quad (\text{A.6})$$

logo, sabemos que

$$y(z') = \frac{1}{I(z')} \quad (\text{A.7})$$

Portanto, substituindo a eq. (A.6) na eq. (A.7), obtemos a intensidade no interior da amostra

$$I(z', t) = \frac{I_0(t) e^{-\alpha_0 z'}}{1 + \alpha_2 I_0(t) L_{ef}} \quad (\text{A.8})$$

onde  $I(z', t) = I_0(t)$  para  $z' = 0$  e o comprimento efetivo da amostra é definido por  $L_{ef} = [1 - \exp(-\alpha_0 z')] / \alpha_0$ .

A equação que governa a fase da onda no interior da amostra é [Mansoor Sheik-Bahae, 1990]:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I) k \quad (\text{A.9})$$

Substituindo  $\Delta n(I) = n_2 I(z', t)$  na eq. (A.9), para  $I(z', t)$  dado pela eq. (A.8), temos que

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = kn_2 \frac{I_0(t) e^{-\alpha_0 z'}}{1 + \frac{\alpha_2 I_0(t)}{\alpha_0} + \frac{\alpha_2 I_0(t) e^{-\alpha_0 z'}}{\alpha_0}} \quad (\text{A.10})$$

Integrando a equação acima no intervalo  $(0 < z' < L)$ , obtemos

$$\Delta\phi(z' = L, t) = \frac{kn_2}{\alpha_2} \ln [1 + \alpha_2 I_0(t) L_{ef}(L)] \quad (\text{A.11})$$

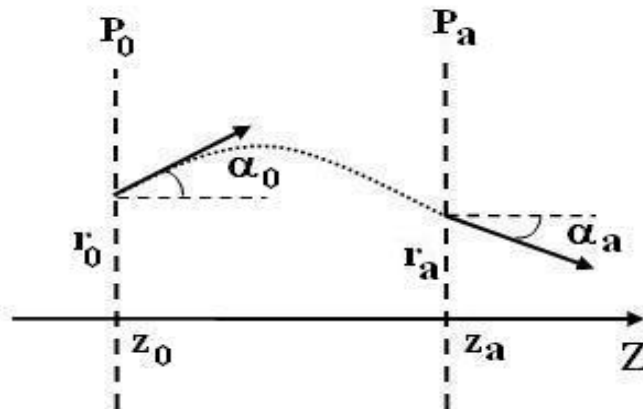
onde  $L$  é o comprimento da amostra. Esta é a equação da variação de fase da onda, após ter interagido com a amostra.

## APÊNDICE B

# Formulação da matriz ABCD

A formulação da matriz ABCD é muito importante para descrever a propagação de feixes gaussianos [Yariv, 1989]. A Figura (B.1) mostra a trajetória de um feixe gaussiano em um sistema óptico através de uma aproximação paraxial, ou seja, levando em conta apenas os raios confinados ao redor do eixo óptico. Na aproximação paraxial, o ângulo ( $\alpha$ ) entre o raio e o eixo óptico é tão pequeno que é possível usar a aproximação  $\tan \alpha \simeq \alpha$ .

A Figura (B.1) representa um sistema óptico cujo eixo de simetria é  $Z$ , no qual um raio paraxial no plano  $z(z = \text{constante})$  é descrito por dois parâmetros: a distância do raio ao eixo  $r$  e o ângulo que faz com o eixo  $\alpha$  [Tkachenko, 2006, Fowles, 1989].



**Figura B.1** propagação de um feixe gaussiano no sistema óptico.

A relação entre os parâmetros  $r$  e  $\alpha$  nos dois planos  $P_0$  ( $z = z_0$ ) e  $P_a$  ( $z = z_a$ ), na aproximação paraxial, pode ser dada por um sistema linear da forma

$$\begin{cases} r_a = Ar_0 + B\alpha_0 \\ \alpha_a = Cr_0 + D\alpha_0 \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

que pode ser colocada na forma matricial:

$$\begin{pmatrix} r_a \\ \alpha_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_0 \\ \alpha_0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

ou

$$q_a = Mq_0 \quad (\text{B.3})$$

onde

$$M = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

onde A, B, C e D são os elementos da matriz que caracteriza a propagação de um raio de luz entre os planos  $P_0$  e  $P_a$ , e  $M$  é a matriz de transferência de feixe (que é tradicionalmente chamada de matriz ABCD), e  $q_0$  e  $q_a$  são os vetores de parâmetros do feixe. Esta matriz  $2 \times 2$  é importante porque descreve a evolução dos feixes gaussianos. Se os meios à esquerda do plano de entrada e à direita do plano de saída têm o mesmo índice de refração, o determinante da matriz  $M$  é unitário ( $\det(M) = 1$ ) [Siegman, 1986].

Como vimos, a propagação de um feixe gaussiano é descrita pela matriz ABCD, que determina como  $\omega(z)$  e  $R(z)$  variam conforme a onda se propaga. Um formalismo adequado para descrever este processo consiste em definir um parâmetro  $q(z)$  dado por [Yariv, 1989]:

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - \frac{i\lambda}{\pi n \omega^2(z)} \quad (\text{B.5})$$

Assim, para o caso da propagação de um feixe gaussiano dado pela Equação (4.16), a equação (B.5) pode ser reescrita da forma [Silva, 2004]:

$$\frac{1}{q_0(z)} = \frac{1}{R(z)} - \frac{2i}{K \omega_{m0}^2(z)} \quad (\text{B.6})$$

e

$$\frac{1}{q_a(z)} = \frac{1}{R_m(z)} - \frac{2i}{K \omega_m^2(z)} \quad (\text{B.7})$$

onde as grandezas  $q_0$ ,  $R$  e  $\omega_{m0}$  estão associadas ao feixe que sai da amostra e  $q_a$ ,  $R_m$  e  $\omega_m$  ao feixe que incide na abertura da íris, situada a uma distância  $d$ . De acordo com o formalismo da lei ABCD, a propagação geométrica de um raio de luz em um meio homogêneo é dada pela matriz de translação [Yariv, 1989, Siegman, 1986, Tkachenko, 2006, Fowles, 1989]:

$$M = \begin{pmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

Desta forma, obtemos

$$q_a(z) = q_0(z) + d \quad (\text{B.9})$$

onde  $d$  é a distância de propagação do feixe gaussiano no espaço livre da amostra até a abertura(íris). Assim, substituindo as Eqs. (B.6) e (B.7) na Eq.(B.9), podemos obter as equações (4.20) e (4.21).





## Referências Bibliográficas

- [A. G. Dandridge and Thomas, 1929] A. G. Dandridge, H. A. D. and Thomas, J. (1929). to scottish dyes ltd., british patent, november 18, 322,169.
- [André Luiz Galo, 2009] André Luiz Galo, M. F. C. (2009). Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. *Química Nova*, 32(2):488–492.
- [Arfken, 1985] Arfken, G. (1985). *Mathematical Methods for Physicists*. San Diego, third edition.
- [Armstrong, 2000] Armstrong, N. R. (2000). Phthalocyanines and porphyrins as materials. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 4:414–417.
- [Atkins and de Paula, 2006] Atkins, P. and de Paula, J. (2006). *PHYSICAL CHEMISTRY*. New York, eighth edition.
- [Bahaa E. A. Saleh, 2007] Bahaa E. A. Saleh, M. C. T. (2007). *Fundamentals of Photonics*. New Jersey, second edition.
- [Banerjee, 2004] Banerjee, P. P. (2004). *Nonlinear Optics: Theory, Numerical Modeling and Applications*. New York.
- [Bellac, 2006] Bellac, M. L. (2006). *Quantum Physics*.
- [Boas, 1983] Boas, M. L. (1983). *Mathematical Methods in the Physical Sciences*. New York, second edition.
- [Born and Wolf, 1999] Born, M. and Wolf, E. (1999). *Principles of optics: Electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Cambridge, seventh edition.
- [Boyd, 2003] Boyd, R. W. (2003). *Nonlinear Optics*. San Diego, second edition.
- [Braun and Tcherniac, 1907] Braun, A. and Tcherniac, J. (1907). Über die produkte der einwirkung von acetanhydrid auf phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40:2709–2714.
- [Butkov, 1968] Butkov, E. (1968). *Mathematical Physics*. New York.

- [C. C. Leznoff, 1989] C. C. Leznoff, A. B. P. L. (1989). *Phthalocyanines: Properties and Applications*, volume 1. New York.
- [Carter and Harris, 1984] Carter, C. A. and Harris, J. M. (1984). Comparison of models describing the thermal lens effect. *Applied Optics*, 23(3).
- [Chunying He, 2007] Chunying He, Yiqun Wu, G. S. W. D.-W. S. Y. S. (2007). Large third-order optical nonlinearities of ultrathin films containing octacarboxylic copper phthalocyanine. *Organic Electronics*, 8:198 – 205.
- [C.K. Chiang and MacDiarmid, 1977] C.K. Chiang, C.R. Fischer, Y. P. A. H.-H. S. E. L. S. G. and MacDiarmid, A. (1977). Electrical conductivity doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 1098 - 1101(17):39.
- [D. Dini, 2004] D. Dini, M. H. (2004). Phthalocyanines as materials for advanced technologies: some examples. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 8:915–933.
- [D. R. Tackley and Smith, 2001] D. R. Tackley, G. D. and Smith, W. E. (2001). Phthalocyanines: structure and vibrations. *PCCP*, 3:1419–1426.
- [D. Soga, 2007] D. Soga, S. Alves, A. C. F. A. T. J. D. A. M. F. N. (2007). Nonlinear optical properties of ionic magnetic colloids in the femto- and millisecond time scales: change from convergent-to-divergent lens-type behaviors. *J. Opt. Soc. Am. B*, 24(1).
- [D. Weaire and Smith, 1979] D. Weaire, B. S. Wherrett, D. A. B. M. and Smith, S. D. (1979). Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in insb. *Optics Letters*, 4(10):331 – 333.
- [David R. Kanis, 1994] David R. Kanis, Mark A. Ratner, T. J. M. (1994). Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. quantum chemical aspects. *American Chemical Society*, 94:195 – 242.
- [Davidson, 1982] Davidson, A. T. (1982). The effect of the metal atom on the absorption spectra of phthalocyanine films. *J. Chem. Phys.*, 77(1):168 – 172.
- [de Oliveira Meditsch, 1973] de Oliveira Meditsch, J. (1973). *Fórmulas, tabelas e gráficos usuais em química*. Porto Alegre.
- [Dennis G. Zill, 2001] Dennis G. Zill, M. R. C. (2001). *Equações Diferenciais*, volume 1. São Paulo. 3ª edição.
- [Donald L. Pavia, 2001] Donald L. Pavia, Gary M. Lampman, G. S. K. (2001). *Introduction to spectroscopy: A guide for students of organics chemistry*. Third edition.
- [Edwards and Gouterman, 1970] Edwards, L. and Gouterman, M. (1970). Porphyrins xv. vapor absorption spectra and stability: Phthalocyanines. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 33:292 – 310.

- [Einstein, 1905] Einstein, A. (1905). On a heuristic concerning the production and transformation of light. *Annalen der Physik*, 17:132–148.
- [F. James Hooller, 2009] F. James Hooller, Douglas A. Skoog, S. R. C. (2009). *Princípios de Análise Instrumental*. Porto Alegre. 6ª edição.
- [F. L. S. Cuppo and Gómez, 2002] F. L. S. Cuppo, A. M. F. N. and Gómez, S. L. (2002). Thermal-lens model compared with the sheik-bahae formalism in interpreting z-scan experiments lyotropic liquid crystals. *J. Optical Society of America B*, 19(6):1342–1348.
- [F. N. Crespilho and Nart, 2006] F. N. Crespilho, Valtencir Zucolotto, O. N. O. J. and Nart, F. C. (2006). Electrochemistry of layer-by-layer films: a review. *International Journal of Electrochemical Science*, 1:194–214.
- [F. N. Crespilho and Zucolotto, 2007] F. N. Crespilho, W. C. S. and Zucolotto, V. (2007). Supramolecular assemblies of metallophthalocyanines: Physicochemical properties and applications. *Catalysis and Phytochemistry in Heterogeneous Media, Kerala: Research Signpost*, 27:1–15.
- [Fábio R. P. Rocha, 2004] Fábio R. P. Rocha, L. S. G. T. (2004). Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria uv-vis. *Química Nova*, 27(5):807–812.
- [Fowles, 1989] Fowles, G. R. (1989). *INTRODUCTION TO MODERN OPTICS*. New York, second edition.
- [Frank H. Moser, 1963] Frank H. Moser, A. L. T. (1963). *Phthalocyanine Compounds*.
- [Friberg and Smith, 1987] Friberg, S. R. and Smith, P. W. (1987). Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, QE - 23(12):2089 – 2094.
- [Friedermann, 2005] Friedermann, G. R. (2005). *Estudo de Porfirinas Base Livre e seus Derivados de Manganês por Eletroquímica e Espectro-Eletroquímica de RPE e UV-vis*. Tese, UFPR.
- [Gema de la Torre, 2004] Gema de la Torre, P. V. (2004). Role of structural factors in the nonlinear optical properties of phthalocyanines and related compounds. *Chemical Reviews*, 104:3723–3750.
- [H. Shirakawa and Heeger, 1977] H. Shirakawa, E.J. Louis, A. M. C. C. and Heeger, A. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene,  $(ch)_x$ . *J Chem Soc Chem Comm*, pages 578–580.
- [Harris and Bertolucci, 1989] Harris, D. C. and Bertolucci, M. D. (1989). *Symmetry and Spectroscopy - An Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy*. New York.
- [Hecht, 2002] Hecht, E. (2002). *Optics*. New York, fourth edition.

- [J. H. Burroughes, 1990] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. B. e. a. (1990). Light - emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347:539.
- [J. L. Brédas and Persoons, 1994] J. L. Brédas, C. Adant, P. T. and Persoons, A. (1994). Third-order nonlinear optical response in organic materials: Theoretical and experimental aspects. *American Chemical Society*, 94:243 – 278.
- [J. P. Gordon, 1965] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. M. S. P. S. P. J. R. W. (1965). Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics*, 36:3–8.
- [Jackson, 1999] Jackson, J. D. (1999). *Classical Electrodynamics*. New York, third edition.
- [John R. Reitz, 1982] John R. Reitz, F. J. M. e. R. W. C. (1982). *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. Rio de Janeiro.
- [Kalyanasundaram, 1992] Kalyanasundaram, K. (1992). *Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes*. San Diego.
- [Kittel, 2005] Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. eighth edition.
- [Lakowicz, 2006] Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. New York, third edition.
- [Loppacher, 2003] Loppacher, C. (2003). Direct determination of the energy required to operate a single molecule switch. *Physical Review Letters*, 90.
- [M. Calvete and Hanack, 2004] M. Calvete, G. Y. Y. and Hanack, M. (2004). Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting. *Synthetic Metals*, 141:231–243.
- [M. J. Moran and Carman, 1975] M. J. Moran, C.-y. S. and Carman, R. L. (1975). Interferometric measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relative to  $cs_2$ , in laser-system-related materials. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, QE - 11(6):259 – 263.
- [M. M. El-Nahass and Darwish, 2004] M. M. El-Nahass, K. F. ABD-El-Rahman, A. A. M. F. and Darwish, A. A. A. (2004). Optical characterisation of thermally evaporated nickel phthalocyanine thin films. *International Journal of Modern Physics B*, 18(3):421 – 434.
- [M. Sheik-Bahae and Stryland, 1989] M. Sheik-Bahae, A. A. S. and Stryland, E. W. V. (1989). High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements. *Optics Letters*, 14(17):955–957.
- [Maiman, 1960] Maiman, T. H. (1960). Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187:493–494.
- [Mansoor Sheik-Bahae, 1990] Mansoor Sheik-Bahae, Ali A. Said, T.-h. W. D. J. H. e. E. W. V. S. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26(4):760–769.
- [Martinelli, 1998] Martinelli, M. (1998). Medida de efeitos ópticos não lineares por reflexão de luz polarizada. Master's thesis, Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

- [McKeown, 1998] McKeown, N. B. (1998). *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. Cambridge.
- [Mendonça, 1996] Mendonça, C. R. (1996). Desenvolvimento e aplicação da técnica de varredura-z resolvida em frequência. dissertação, IFSC–USP.
- [Milgrom, 1997] Milgrom, L. R. (1997). *The Colours of Life: An Introduction to Chemistry of Porphyrins and Related Compounds*.
- [Mills, 1991] Mills, D. L. (1991). *Nonlinear Optics: Basic Concepts*.
- [Neto, 2005] Neto, N. M. B. (2005). *Estudo e desenvolvimento de limitadores ópticos*. Tese, IFSC–USP.
- [Nussenzveig, 1997] Nussenzveig, H. M. (1997). *Curso de Física básica: Eletromagnetismo*, volume 3. São Paulo. 1ª edição.
- [Nussenzveig, 1998] Nussenzveig, H. M. (1998). *Curso de Física básica: Ótica, Relatividade e Física Quântica*, volume 4. São Paulo. 1ª edição.
- [Owen, 2000] Owen, T. (2000). *Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*. Germany.
- [P. A. Franken, 1961] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. P. G. W. (1961). Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4):118.
- [P. Engst and Jirsa, 1994] P. Engst, P. K. and Jirsa, M. (1994). The influence of d<sub>2</sub>O on the photophysical properties of meso-tetra(4-sulphonatophenyl) porphine, photosan-iii and tetrasulphonated aluminum and zinc phthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 78:215–219.
- [Richard P. Feynman, 2008] Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, M. S. (2008). *Lições de Física de Feynman: Mecânica, Radiação e Calor*, volume 1. Porto Alegre. tradução: Adriana Válio Roque da Silva, Kaline Rabelo Coutinho.
- [Robert A. and Payne, 1987] Robert A., L. L. C. and Payne, S. A. (1987). Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing. *J. Opt. Soc. Amer. B*, 4(6):875 – 881.
- [Robertson, 1935] Robertson, J. M. (1935). An x-ray study of structure of the phthalocyanines. part i. the metal-free, nickel, and platinum compounds. *Chemical Society*, pages 615–621.
- [Robertson, 1936] Robertson, J. M. (1936). An x-ray study of the phthalocyanines. part ii. quantitative structure determination of the metal-free compounds. *Chemical Society*, pages 1195–1209.
- [S. Alves, 2003] S. Alves, A. Bourdon, A. M. F. N. (2003). Generalization of the thermal lens model formalism to account for thermodiffusion in a single-beam z-scan experiment: determination of the solet coefficient. *J. Opt. Soc. Am. B*, 20(4).

- [S. J. Mathews, 2007] S. J. Mathews, S. Chaitanya Kumar, L. G. S. V. R. (2007). Large third-order optical nonlinearity and optical limiting in symmetric unsymmetrical phthalocyanines studied using z-scan. *Optics Communications*, 280:206–212.
- [Setúbal, 2007] Setúbal, C. A. (2007). Procura por novos fotossensibilizadores para uso em terapia fotodinâmica. Dissertação, Universidade Federal do Paraná.
- [Shen, 1984] Shen, Y. R. (1984). *The Principles of Nonlinear Optics*. New York.
- [Siegman, 1986] Siegman, A. E. (1986). *LASERS*. California.
- [Silva, 2004] Silva, E. O. (2004). Não-linearidades ópticas de vidros óxidos com metais pesados. Dissertação, DF - UFPE.
- [Times, 1935] Times (1935). New york times. November 25, Pag. 12.
- [Tkachenko, 2006] Tkachenko, N. V. (2006). *Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations*. First edition.
- [Tokio Morita, 2003] Tokio Morita, R. M. V. A. (2003). *Manual de soluções, reagentes e solventes: Padronização - Preparação - Purificação*.
- [Valeur, 2002] Valeur, B. (2002). *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. Weinheim.
- [Yariv, 1989] Yariv, A. (1989). *Quantum Electronics*. New York, third edition.
- [Zilio, 2009] Zilio, S. C. (2009). *ÓPTICA MODERNA: Fundamentos e Aplicações*. São Paulo.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)